



TESIS DOCTORAL

Estudio de barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) a base de PVC-P, PEAD y EPDM utilizadas en la impermeabilización de embalses

Autora:

Ana Marta Noval Arango

Director: **Dr. Manuel Blanco Fernández**

Codirectora: **Dra. Francisca Castillo Rubí**

Tutor CEDEX:

Dr. Manuel Blanco Fernández

Tutora IFSTTAR:

Dra. Fabienne Farcas

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX)

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química (UC3M)

Leganés, enero 2015



TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE BARRERAS GEOSINTÉTICAS POLIMÉRICAS (GBR-P) A BASE DE PVC-P, PEAD Y EPDM UTILIZADAS EN LA IMPERMEABILIZACIÓN DE EMBALSES

Autora: *Ana Marta Noval Arango*

Director: **Dr. Manuel Blanco Fernández**
Codirectora: **Dra. Francisca Castillo Rubí**

Tribunal Calificador:

Presidente: Dr. Carlos Manuel Ferrer Ferrer
(Universidad de Valencia, España)

Vocal: Dr. Patrick Pierson
(Universidad Joseph Fourier de Grenoble, Francia)

Secretaria: Dra. María de los Ángeles Crespo Mucientes
(Renolit Ibérica S.A., España)



TESIS DOCTORAL

ESTUDIO DE BARRERAS GEOSINTÉTICAS POLIMÉRICAS (GBR-P) A BASE DE PVC-P, PEAD Y EPDM UTILIZADAS EN LA IMPERMEABILIZACIÓN DE EMBALSES

Autora: *Ana Marta Noval Arango*

Director: **Dr. Manuel Blanco Fernández**
Codirectora: **Dra. Francisca Castillo Rubí**

Los informes individuales y razonados en los que se valoran los contenidos específicos de esta tesis y que son necesarios para la obtención de la Mención Internacional del título de doctor, han sido emitidos por los expertos internacionales:

Dra. Nathalie Touze-Foltz

Irstea (Antony, Francia)

Dr. Jorge G. Zornberg

Universidad de Texas en Austin (Texas, EEUU)

Agradecimientos

La realización de este trabajo se ha llevado a cabo en el Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) bajo la dirección del Dr. D. Manuel Blanco Fernández y la Dra. Dña. Francisca Castillo Rubí.

Me gustaría agradecer la oportunidad brindada por este organismo y en especial, dar las gracias al Director del Laboratorio Central de Estructuras y Materiales, D. José Manuel Gállego Estévez.

La elaboración de este trabajo no hubiese sido viable sin el apoyo incondicional de mi director de tesis, el Dr. D. Manuel Blanco. Muchas gracias por tu paciencia, dedicación y confianza. También me gustaría agradecer a mi codirectora de tesis, la Dra. Dña. Francisca Castillo sus consejos y observaciones.

Este proyecto ha sido el fruto de la colaboración entre muchos organismos y universidades a nivel nacional e internacional. Por este motivo, me gustaría agradecer en primer lugar a D. Escolástico Aguiar y a Dña. Tatiana Vara (BALTEN) su dedicación y su apoyo. Muchas gracias por todo lo que me habéis enseñado en las visitas técnicas a las balsas de Canarias.

Gracias a la Dra. Dña. Gloria Rico y a la Dra. Dña. Lina Pargada de la Universidad Complutense de Madrid por su ayuda en algunos ensayos y análisis. También agradecer a la Universidad de Valencia y en especial al Dr. D. Juan Bautista Torregrosa y al Dr. D. Francisco Javier Romero sus enseñanzas en las visitas técnicas a las balsas de la Comunidad Valenciana.

Gracias a mis compañeros del laboratorio del CEDEX, en el ámbito profesional, por su ayuda inestimable en los ensayos, y sobretodo por su apoyo en el ámbito personal. Gracias a mis compañeros de sección: Florencio, Fernando, Jesús, Bernardino, Carlos, Charo, María, Ascen, M^a Gracia, Juan Manuel y Juan Fermín; y gracias también a mis compañeros de otros departamentos: César, Antonios, Adolfo, y a otros muchos que habéis compartido conmigo muchos momentos durante estos cuatro años.

En el año 2014, tuve la oportunidad de realizar una estancia internacional en el IFSTTAR (Marne-la-Vallée, Francia) y en el Irstea (Antony, Francia). Me gustaría agradecer profundamente la dedicación de la Dra. Dña. Fabienne Farcas y la Dra. Dña. Nathalie Touze-Foltz. Muchísimas gracias Fabienne por tu apoyo en mi estancia en el IFSTTAR, tanto en el ámbito personal como en el profesional. Gracias por todo lo que me has enseñado. Gracias Nathalie por estar siempre disponible y por tu confianza incondicional, ha sido y sigue siendo un placer trabajar a tu lado.

Mi etapa en el IFSTTAR y mi vida en París no hubiese sido la misma sin mis compañeros ya doctores, Fabien y Mathieu, y sin los que lo serán muy pronto: Arnaud, Manuela, Hajer, Astrid y Lounes. Merci beaucoup pour m'accueillir et d'avoir de la patience avec la petite espagnole. Merci Elvire et Yann, pour m'accueillir chez vous et pour tous les bons moments vécus.

Agradecimientos

Gracias a mis amigos y sobretodo a Julia, por entenderme y quererme, por ayudarme siempre y por estar a mi lado a pesar de la distancia desde hace más de veinte años.

Gracias a mi familia, y en especial a mi padre. Gracias por todos tus consejos y por tu ayuda inestimable. Todo lo que he logrado hasta el día de hoy os lo debo a vosotros, a ti y a mamá. Siempre os estaré eternamente agradecida.

Por último, gracias a ti Dani por ser mi compañero en la vida. Por apoyar todas mis decisiones, por creer en mí más que yo misma y por estar a mi lado en lo bueno y en lo malo. Has estado conmigo en cada página de este trabajo, y has sido un pilar esencial en este periodo de mi vida. Te quiero.

A todos vosotros, muchas gracias.

A mis padres

A Dani

Índice general

Capítulo I. Presentación

1. RESUMEN	2
1.1. ABSTRACT	2
1.2. RÉSUMÉ	3
2. OBJETIVO GENERAL	3
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA	4
4. FASES DEL TRABAJO	6

Capítulo II. Introducción

1. LAS BARRERAS GEOSINTÉTICAS (GBR)	11
1.1. BARRERAS GEOSINTÉTICAS BENTONÍTICAS	11
1.2. BARRERAS GEOSINTÉTICAS BITUMINOSAS	12
1.3. BARRERAS GEOSINTÉTICAS POLIMÉRICAS	12
2. LAS BARRERAS GEOSINTÉTICAS POLIMÉRICAS (GBR-P)	12
2.1. RESEÑA HISTÓRICA	12
2.2. TIPOS	16
2.3. VENTAJAS DE UTILIZAR GBR-P EN IMPERMEABILIZACIÓN	17
3. MATERIALES UTILIZADOS COMO GBR-P	17
3.1. ADITIVOS	18
4. REQUERIMIENTOS A LAS GBR-P	20
4.1. DIMENSIONALES	20
4.2. MECÁNICOS	20
4.3. TÉRMICOS	21
4.4. DURABILIDAD	21
4.5. OTRAS PROPIEDADES	21

5. NORMATIVA RELATIVA A LAS GBR-P	22
6. SEGUIMIENTO DE LAS GBR-P EN OBRA	24
6.1. TOMA DE MUESTRAS. PROBETARIOS	25
6.2. PATOLOGÍAS EN OBRA	27
6.2.1. COMPOSICIÓN O FORMULACIÓN DE LA LÁMINA.	27
6.2.2. INSTALACIÓN Y PUESTA EN OBRA	28
6.2.3. UBICACIÓN	28
6.2.4. FLORA Y FAUNA	28
6.2.5. OTROS FACTORES	29
7. DURABILIDAD DE LAS GBR-P	29
7.1. DEGRADACIÓN FÍSICA	30
7.1.1. EXTRACCIÓN DE LOS ADITIVOS	30
7.1.2. ACCIÓN DEL DISOLVENTE	30
7.1.3. REORGANIZACIÓN INTERNA DE LAS CADENAS	31
7.1.4. AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS MEDIOAMBIENTALES	31
7.1.5. DILATACIÓN TÉRMICA	32
7.2. DEGRADACIÓN QUÍMICA	32
7.2.1. DEGRADACIÓN TÉRMICA	32
7.2.2. FOTODEGRADACIÓN	32
7.2.3. DEGRADACIÓN QUÍMICA DEBIDA AL DISOLVENTE	34
7.2.4. HIDRÓLISIS	34
7.2.5. DEGRADACIÓN RADIATIVA	34
7.2.6. DEGRADACIÓN MICROBIOLÓGICA	35
8. BABEROS Y REIMPERMEABILIZACIONES	35
9. BIBLIOGRAFÍA	36

Capítulo III. Materiales

1. CAUCHO TERPOLÍMERO DE ETILENO-PROPILENO-DIENO	43
1.1. HISTORIA DEL EPDM COMO GBR-P	43
1.2. PRODUCCIÓN DE LA GBR-P DE EPDM	44
1.3. PROPIEDADES DE LA GBR-P DE EPDM	45
1.4. ESTRUCTURA DE LA GBR-P DE EPDM	45
1.4.1. DIENOS EN LA GMB DE EPDM	46
1.4.2. AGENTES DE CURADO: VULCANIZACIÓN CON AZUFRE	48
1.4.3. ACTIVADORES DE LA VULCANIZACIÓN: EL ÓXIDO DE ZINC	48
1.4.4. ÁCIDO ESTEÁRICO	49
1.4.5. ACELERADORES DE LA VULCANIZACIÓN	49

1.4.6. CATALIZADORES	49
1.4.7. ACEITES DE PROCESADO Y ACEITES PLASTIFICANTES	49
1.4.8. NEGRO DE CARBONO	50
1.4.9. CARGAS	51
1.5. DEGRADACIÓN DEL EPDM UTILIZADO COMO GBR-P	51
1.6. VIDA ÚTIL DE LA GBR-P DE EPDM	54
<u>2. POLI(CLORURO DE VINILO PLASTIFICADO)</u>	<u>54</u>
2.1. HISTORIA DEL PVC COMO GBR-P	54
2.2. PRODUCCIÓN DE LA GBR-P DE PVC	56
2.3. PROPIEDADES DE LA GBR-P DE PVC	57
2.4. ESTRUCTURA	58
2.4.1. TIPOS DE PLASTIFICACIÓN	59
2.4.2. PLASTIFICANTES	59
2.4.3. OTROS ADITIVOS	62
2.5. DEGRADACIÓN DEL PVC UTILIZADO COMO GBR-P	64
2.5.1. PÉRDIDA DE PLASTIFICANTES	64
2.5.2. DESHIDROCLORACIÓN	70
2.5.3. OXIDACIÓN	70
2.6. VIDA ÚTIL DE LA GBR-P DE PVC	70
<u>3. POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD</u>	<u>72</u>
3.1. HISTORIA DEL PEAD COMO GBR-P	72
3.2. PRODUCCIÓN DE LA GBR-P DE PEAD	74
3.3. PROPIEDADES DE LA GBR-P DE PEAD	74
3.4. ESTRUCTURA DE LA GBR-P DE PEAD	75
3.4.1. NEGRO DE CARBONO	76
3.4.2. ANTIOXIDANTES (AO)	76
3.5. DEGRADACIÓN DEL PEAD UTILIZADO COMO GBR-P	81
3.5.1. DEGRADACIÓN FÍSICA O ENVEJECIMIENTO FÍSICO	81
3.5.2. DEGRADACIÓN QUÍMICA O ENVEJECIMIENTO QUÍMICO	85
3.6. VIDA ÚTIL DE LA GBR-P DE PEAD	89
<u>4. BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>91</u>

Capítulo IV. Metodología experimental

<u>1. ENSAYOS GENERALES</u>	<u>101</u>
------------------------------------	-------------------

1.1. MEDIDA DEL ESPESOR	101
1.2. CARACTERÍSTICAS DE TRACCIÓN	101
1.3. RESISTENCIA AL DESGARRO	106
1.4. DUREZA SHORE	107
1.5. RESISTENCIA AL IMPACTO DINÁMICO	107
1.6. RESISTENCIA AL IMPACTO ESTÁTICO	108
1.7. RESISTENCIA AL AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS MEDIOAMBIENTALES	109
1.8. DOBLADO A BAJAS TEMPERATURAS	109
1.9. MEDIDA DE DENSIDAD	110
1.10. ÍNDICE DE FLUIDEZ	111
1.11. RESISTENCIA DE LA SOLDADURA	113
1.12. MEDIDA DE FLUJO	114
<u>2. ENSAYOS A NIVEL MICROSCÓPICO</u>	<u>115</u>
2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE REFLEXIÓN	115
2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	115
2.3. MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS-X	115
<u>3. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA</u>	<u>116</u>
3.1. ANÁLISIS TÉRMICO SIMULTÁNEO	116
3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	117
3.2.1. MEDIDA DEL TIEMPO DE INDUCCIÓN A LA OXIDACIÓN	117
3.2.2. DETERMINACIÓN DE LA TASA DE CRISTALINIDAD	118
<u>4. OTROS ENSAYOS</u>	<u>118</u>
4.1. INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	118
4.1.1. EN MODO DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA	119
4.2. EXTRACCIÓN DE ADITIVOS DE LA GMB DE EPDM	120
4.3. EXTRACCIÓN DE LOS ADITIVOS DE LA GMB DE PEAD	120
4.4. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE	120
4.5. EXTRACCIÓN DE LOS ADITIVOS DE LA GMB DE PVC-P	121
4.6. CROMATOGRAFÍA DE GASES COMBINADA CON ESPECTROMETRÍA DE MASAS	122
<u>5. BIBLIOGRAFÍA</u>	<u>123</u>

Capítulo V. Embalse de El Boquerón. Resultados y discusión

1. EMBALSE DE EL BOQUERÓN	128
1.1. DESCRIPCIÓN	128
1.2. CLIMATOLOGÍA	129
1.3. GEOLOGÍA	130
1.4. TIPO DE AGUA ALMACENADA	130
1.5. DESCRIPCIÓN DE LA GMB DE EPDM	131
2. TOMA DE MUESTRAS	131
3. RESULTADOS	132
3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES	133
3.1.1. MEDIDA DEL ESPESOR	133
3.1.2. CARACTERÍSTICAS DE TRACCIÓN	133
3.1.3. DUREZA SHORE-A	135
3.1.4. RESISTENCIA AL IMPACTO DINÁMICO Y ESTÁTICO	136
3.1.5. DOBLADO A BAJAS TEMPERATURAS	137
3.1.6. RESISTENCIA DE LA SOLDADURA AL PELADO	138
3.1.7. ENSAYO DE FLUJO	138
3.2. CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS	138
3.2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE REFLEXIÓN	139
3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	139
3.3. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN	142
3.3.1. ANÁLISIS DE ELEMENTOS QUÍMICOS	142
3.3.2. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN	144
3.3.3. CUANTIFICACIÓN DE LOS ADITIVOS EXTRAÍDOS	147
3.3.4. EXTRACCIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LOS ADITIVOS	148
4. DISCUSIÓN	155
4.1. COMPOSICIÓN	155
4.2. OXIDACIÓN	159
4.3. INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN	161
4.4. VIDA ÚTIL DE LA GMB	163
5. CONCLUSIONES	166
6. BIBLIOGRAFÍA	167

Capítulo VI. Embalse Barranco de Benijos. Resultados y discusión

1. EMBALSE DE BARRANCO DE BENIJOS	172
1.1. DESCRIPCIÓN	172
1.2. CLIMATOLOGÍA	173
1.3. TIPO DE AGUA ALMACENADA	173
1.4. DESCRIPCIÓN DE LA GMB DE PVC	174
2. TOMA DE MUESTRAS	174
3. RESULTADOS	175
3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES	176
3.1.1. MEDIDA DEL ESPESOR	176
3.1.2. CARACTERÍSTICAS DE TRACCIÓN	177
3.1.3. RESISTENCIA AL IMPACTO DINÁMICO Y ESTÁTICO	179
3.1.4. DOBLADO A BAJAS TEMPERATURAS	181
3.1.5. RESISTENCIA DE LA SOLDADURA POR TRACCIÓN Y POR PELADO	182
3.1.6. ENSAYO DE FLUJO	183
3.2. CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS	184
3.2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE REFLEXIÓN	184
3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	185
3.3. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA GMB DE PVC	188
3.3.1. ANÁLISIS DE ELEMENTOS QUÍMICOS	189
3.3.2. EXTRACCIÓN DE LOS PLASTIFICANTES	191
3.3.3. IDENTIFICACIÓN DE LOS PLASTIFICANTES	193
3.4. DEGRADACIÓN DE LA GMB DE PVC	201
3.4.1. PÉRDIDA DE PLASTIFICANTES	202
4. DISCUSIÓN	204
4.1. COMPOSICIÓN	204
4.2. PÉRDIDA DE PLASTIFICANTES	206
4.3. INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN	215
4.4. VIDA ÚTIL DE LA GMB	217
5. CONCLUSIONES	219
6. BIBLIOGRAFÍA	220

Capítulo VII. Embalse de San Isidro. Resultados y discusión

1. EMBALSE DE SAN ISIDRO	227
1.1. DESCRIPCIÓN	227
1.2. CLIMATOLOGÍA	228
1.3. GEOLOGÍA	229
1.4. TIPO DE AGUA ALMACENADA	229
1.5. DESCRIPCIÓN DE LA GMB DE PEAD	229
2. TOMA DE MUESTRAS	229
3. RESULTADOS	231
3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES	231
3.1.1. MEDIDA DEL ESPESOR	231
3.1.2. CARACTERÍSTICAS DE TRACCIÓN	232
3.1.3. RESISTENCIA AL DESGARRO	240
3.1.4. DUREZA SHORE-D	241
3.1.5. RESISTENCIA AL IMPACTO DINÁMICO Y ESTÁTICO	241
3.1.6. RESISTENCIA AL AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS MEDIO AMBIENTALES	244
3.1.7. DOBLADO A BAJAS TEMPERATURAS	245
3.1.8. RESISTENCIA DE LA SOLDADURA POR TRACCIÓN Y POR PELADO	245
3.1.9. ENSAYO DE FLUJO	246
3.2. CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS	247
3.2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE REFLEXIÓN	247
3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	248
3.3. CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES	251
3.3.1. CRISTALINIDAD Y DENSIDAD	251
3.3.2. ÍNDICE DE FLUIDEZ	253
3.4. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN	254
3.4.1. ANÁLISIS DE ELEMENTOS QUÍMICOS	254
3.4.2. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN	255
3.4.3. ANTIOXIDANTES	258
3.4.4. EXTRACCIÓN DE LOS ANTIOXIDANTES	262
3.5. DEGRADACIÓN QUÍMICA DE LA GMB DE PEAD	266
3.5.1. OXIDACIÓN	266
4. DISCUSIÓN	270
4.1. COMPOSICIÓN	270
4.2. DEGRADACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA	273
4.3. INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN	278
4.4. VIDA ÚTIL DE LA GMB	280

5. CONCLUSIONES	283
6. BIBLIOGRAFÍA	284

Capítulo VIII. Conclusión general y futuras líneas de investigación

1. CONCLUSIÓN GENERAL	288
1.1. GENERAL CONCLUSIONS	290
1.2. CONCLUSIONS GÉNÉRALES	292
2. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	294
2.1. FUTURE RESEARCH	295
2.2. PERSPECTIVES DE RECHERCHE	295

Anexo: Publicaciones

1. Long-term performance of EPDM geomembrane in El Boquerón reservoir	299
2. Influence of orientation on ageing of a reinforced PVC geomembrane	322
3. Long-term performance of the HDPE GM at the “San Isidro” reservoir	337

Siglas, acrónimos y abreviaturas

A

AENOR = Asociación Española de Normalización y Certificación

AFNOR = Association Française de Normalisation

AO = Antioxidantes

ATD = Análisis Térmico Diferencial

B

BALNORTE = Balsas del Norte de Tenerife

BALTEN = Balsas de Tenerife

BBzP = Ftalato de bencilbutilo

BDP = Ftalato de butilisodecilo

BOP = Ftalato de butiloctilo

BR = Caucho de butadieno

C

CEDEX = Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas

CEN = Comité Europeo de Normalización

CG = Cromatografía de Gases

CPE = Polietileno clorado

CR = Caucho de cloropreno

CSPE o CSM = Polietileno clorosulfonado

D

DBP = Ftalato de dibutilo

DBS = Sebacato de dibutilo

DCP = Ftalato de dicaprilato

DCPD = Diciclopentadieno

DEHP = Ftalato de bis(2-etilhexilo)

DHP = Ftalato de diheptilo

DIBA = Adipato de diisobutilo

DIBP = Ftalato de diisobutilo

DIDP = Ftalato de diisodecilo

DINP = Ftalato de diisononilo

DIOP = Ftalato de diisooctilo

DNP = Ftalato de di-3,5,5-trimetilhexilo

DOS = Sebacato de dioctilo

DSC = Differential Scanning Calorimetry o Calorimetría Diferencial de Barrido

DTG = Análisis Termogravimétrico Diferencial

E

E/P = Copolímeros de etileno/propileno

ECB = Copolímeros de acrilatos/etileno y betún

EDX = Microanálisis por dispersión de energías de rayos-X

EEA = Copolímeros de acetato de etilo y etileno

EFTA = Asociación Europea de Libre Comercio

ENB = 5-etiliden-2-norborneno

EPDM = caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno

EVA/C = Copolímeros de acetato de vinilo y etileno

G

GBR = Geosynthetic Barriers o barreras geosintéticas.

GBR-C = Clay Geosynthetic Barriers o barreras geosintéticas bentoníticas.

GBR-B = Bituminous Geosynthetic Barriers o barreras geosintéticas bituminosas.

GBR-P = Polymeric Geosynthetic Barriers o barreras geosintéticas poliméricas.

GMB = Geomembrana o Géomembrane (Francés)

GM = Geomembrane (Inglés)

H

HALS = Aminas impedidas estéricamente

HD = 1,4-hexadieno

I

ICOLD = International Commission on Large Dams o Comisión Internacional de Grandes Presas

Ifsttar = Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux

IIR = Caucho butilo

IRANOR = Instituto Nacional de Racionalización y Normalización del Trabajo

Irstea = Institut national de Recherche en Sciences et Technologies pour l'Environnement et l'Agriculture

IRTF = Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

IRTF-RTA = Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier en modo de Reflexión Total Atenuada.

IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry o Unión Internacional de Química Pura y Aplicada

M

MEB = Microscopía Electrónica de Barrido

MFR = Índice de fluidez en masa

MS = Espectrometría de Masas

MOR = Microscopía Óptica de Reflexión

NBR = Caucho de acrilonitrilo/butadieno

O

ODP = Ftalato de n-octil n-decilo

P

PE = Polietileno

PEAD = Polietileno de alta densidad

PEBD = Polietileno de baja densidad

PELBD = Polietileno lineal de baja densidad

PEMBD = Polietileno de muy baja densidad

PEMD = Polietileno de media densidad

PET = Poliéster

PIB = Poliisobutileno

POE = Poliolefina elastomérica

PP = Polipropileno

PPf = Polipropileno flexible

PVC y PVC-P = Poli(cloruro de vinilo) plastificado

S

SC = Stress Cracking

SCR = Stress Cracking Resistance

T

TCP = Fosfato de tricresilo

Tg = Temperatura de transición vítrea

TG = Termogravimétrico

TIO = Tiempo de Inducción a la Oxidación

TPO = Termoplástico poliolefínico

U

UNE = Una Norma Española

UV = Ultravioleta

UV-Vis = Ultravioleta-Visible

V

VNB = 5-vinil-2-norborneno

Capítulo I
Presentación

Capítulo I. Presentación

<u>1. RESUMEN</u>	<u>2</u>
1.1. ABSTRACT	2
1.2. RÉSUMÉ	3
<u>2. OBJETIVO GENERAL</u>	<u>3</u>
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
<u>3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA</u>	<u>4</u>
<u>4. FASES DEL TRABAJO</u>	<u>6</u>

Capítulo I. Presentación

1. RESUMEN

Las barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) son ampliamente utilizadas como mecanismo de impermeabilización de embalses. Sin embargo, como consecuencia de su naturaleza polimérica, sufren una degradación progresiva con el tiempo.

Este trabajo estudiará el comportamiento de tres geomembranas sintéticas de diferente naturaleza, constituidas a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P), polietileno de alta densidad (PEAD) y caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), que forman parte respectivamente del sistema de impermeabilización de las balsas de Barranco de Benijos, San Isidro y El Boquerón, ubicadas en la isla de Tenerife (España) y construidas hace más de dos décadas. Muestras de diferentes zonas geográficas y a diferentes profundidades en los embalses han sido extraídas a lo largo del tiempo.

La evolución y el estudio de las características generales, mecánicas, microscópicas, microestructurales y físico-químicas de los tres materiales, han permitido identificar la formulación inicial de las geomembranas, los principales mecanismos de degradación que afectan a su durabilidad, la influencia que ejerce la orientación en el embalse y los parámetros que consiguen determinar su vida útil como geomembrana impermeabilizante en su aplicación en este tipo de obras hidráulicas.

1.1. ABSTRACT

Polymeric Geosynthetics Barriers (GBR-P) are widely used as the waterproofing system in reservoirs. However, the barrier function involves polymers that suffer progressive degradation over time.

This research work studies the behaviour of three different geomembranes (GMs), a plasticized poly(vinyl chloride) (PVC) GM, a high density polyethylene (HDPE) GM and an ethylene-propylene-monomer terpolymer (EPDM) GM. They constitute the waterproofing liners of three reservoirs: Barranco de Benijos, San Isidro and El Boquerón, respectively. The reservoirs are all located in the Tenerife Island (Spain) and they were built more than two decades ago. GM samples from different orientations and elevations within the reservoirs have been taken over time.

The study of the main characteristics of the three materials (mechanical, microscopy, microstructural and physico-chemical characteristics), was conducted to identify the initial formulation of the GMs, the main degradation process for each polymer, the influence of GM orientation in the reservoir and the parameters that may prove suitable to determine the service life of waterproofing liner systems in hydraulic applications.

1.2. RÉSUMÉ

Les barrières géosynthétiques polymériques ou géomembranes polymériques sont utilisées largement comme système d'étanchéité des bassins de stockage d'eau. Pourtant, ces matériaux vont souffrir une dégradation progressive au cours du temps à cause de leur nature polymérique.

Ce travail de recherche va étudier le comportement de trois géomembranes (GMBs) de différentes natures à base de poly(chlorure de vinyle) plastifié (PVC), polyéthylène de haute densité (PEHD) et d'éthylène-propylène-diène terpolymère (EPDM), qui constituent les systèmes d'étanchéité des bassins de stockage d'eau nommés Barranco de Benijos, San Isidro et El Boquerón, respectivement. Les bassins sont tous localisés dans l'île de Tenerife (Espagne) et ils ont été construits il y a plus de vingt ans. Des échantillons ont été prélevés à différents endroits et profondeurs et à différentes dates.

L'étude des caractéristiques générales, mécaniques, microscopiques, microstructurales et physico-chimiques des trois matériaux a permis d'identifier la formulation initiale des GMBs, les principaux mécanismes de dégradation qui vont affecter leur durabilité, l'influence de l'orientation de la GMB dans le bassin et les paramètres qui vont déterminer sa durée de vie comme matériau d'étanchéité dans ce type d'ouvrage hydraulique.

2. OBJETIVO GENERAL

La finalidad de este trabajo es estudiar la evolución a lo largo del tiempo de las características de las geomembranas de poli (cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P), polietileno de alta densidad (PEAD) y caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), que forman parte respectivamente del sistema de impermeabilización de las balsas de Barranco de Benijos, San Isidro y El Boquerón, ubicadas en la isla de Tenerife (España).

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

La barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P), como consecuencia de su naturaleza orgánica, sufren una degradación progresiva a lo largo del tiempo. Los fenómenos de degradación que afectan a cada una de estas geomembranas son distintos, puesto que se trata de materiales de diferente naturaleza.

En este trabajo, se han estudiado las características generales, mecánicas, microscópicas, microestructurales y físico-químicas de las tres geomembranas, con cuatro objetivos específicos:

- Identificación de la formulación química de cada una de las geomembranas.
- Estudio de los fenómenos de degradación más importantes que afectan a cada una de las geomembranas.

- Estudio de la influencia que ejerce la orientación y la ubicación de la geomembrana en el embalse.
- Identificación de los parámetros fundamentales para la predicción de la vida útil de estas geomembranas.

3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El uso de los geosintéticos en obra hidráulica puede remontarse a los años 40 del siglo XX, teniendo un mayor desarrollo entre los años 60 y 70 de ese mismo siglo. Entre los expertos en el campo de los geosintéticos, se considera que la primera aplicación de este tipo de materiales fue la de diseñar sistemas para la retención de líquidos.

En cuanto a las barreras geosintéticas poliméricas, en torno a 1930 los cauchos comienzan a utilizarse como geomembranas en sistemas de impermeabilización, especialmente el caucho butilo (IIR), seguidos por el poli (cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P) a principios de los años 40.

Tras esta primera generación de geomembranas, comienzan a aparecer las primeras patologías en este tipo de materiales como la escasa resistencia al ozono del caucho butilo (IIR) y del caucho de cloropreno (CR), así como la fragilidad y los agrietamientos que ocurrían en las geomembranas de PVC, fundamentalmente cuando se empleaba en edificación en contacto con un material bituminoso totalmente incompatible. Estos primeros inconvenientes hacen surgir nuevas vías de investigación que siguen las siguientes direcciones:

- Mejora físico-química del polímero y de sus aditivos.
- Inclusión de los materiales de refuerzo.
- Mejora en el diseño y las condiciones de instalación.

El objetivo final de estas investigaciones se centra en conseguir una mayor calidad y durabilidad del material, debido a dos motivos principales: el ahorro económico y la protección social/medioambiental.

Está claro que un material de larga durabilidad va a suponer un ahorro económico, puesto que su sustitución en caso de rotura o fallo se va a prolongar más en el tiempo. Además, es importante que este material cumpla la función para la que ha sido diseñado, así la utilización de un material de elevada calidad en el caso de la impermeabilización de un embalse, cuyo objetivo principal es la retención de agua, nos asegurará que existan las mínimas fugas en el mismo.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que las estructuras hidráulicas pueden tener tamaños considerables, donde un embalse consigue retener grandes cantidades de agua y además, pueden encontrarse cerca de poblaciones. En este caso, es imprescindible asegurar que este material sea de gran calidad ya que su rotura podría causar daños humanos, materiales y/o medioambientales.

Una gran parte de las investigaciones de las geomembranas ha estado centrada en su aplicación en vertederos, especialmente en el caso del polietileno de alta densidad (PEAD), puesto que las láminas sintéticas constituyen una de las partes fundamentales en un sistema de impermeabilización que debe conservar sus propiedades durante bastantes años. Son evidentes los grandes daños que podría ocasionar una mala impermeabilización de un vertedero de residuos urbanos o peligrosos, ya que no sólo afectaría al medioambiente de su entorno con la contaminación de los suelos sino que, además, esta contaminación podría llegar a las aguas subterráneas y al ser humano.

Podemos afirmar que las investigaciones en el campo de las geomembranas se han centrado principalmente en ensayos de envejecimiento artificial del material y posterior estudio de la evolución de sus características. Sin embargo, un material envejecido artificialmente nos puede ofrecer información de mecanismos de degradación más o menos aislados puesto que es muy difícil simular las condiciones reales de la obra, y además, este tipo de ensayos suele realizarse durante periodos cortos de tiempo (frecuentemente días o meses).

Las geomembranas sintéticas poliméricas son materiales a los que se les asigna una larga vida útil. Predecir una durabilidad de estos materiales muy superior incluso, al tiempo al que llevan aplicándose basándose en envejecimientos acelerados en el laboratorio, es en muchas ocasiones arriesgado, y no suele corresponderse con la realidad.

De ahí la importancia de realizar un seguimiento periódico a las geomembranas utilizadas en la impermeabilización de embalses, donde es posible determinar posibles patologías o parámetros de durabilidad que no son considerados en los envejecimientos acelerados así como realizar un seguimiento exhaustivo de cómo evolucionan las características de estos materiales.

En los casos de estudio del comportamiento de un material “in-situ”, pocas veces se cuenta con un emplazamiento para la extracción de las muestras y que además sea continuada, por este motivo, las extracciones suelen ser puntuales lo que origina un estudio donde se observan las características iniciales y las obtenidas tras unos meses o años de instalación. Sin embargo, no suelen existir datos intermedios de cómo han evolucionado las características de los materiales que permitan establecer ciertas tendencias en el comportamiento de las geomembranas a lo largo del tiempo.

Pocos grupos de investigación se han centrado en la investigación de estos materiales para su aplicación en embalses, ya que, aunque el material sea el mismo, pueden variar de forma diferente sus características si la aplicación es distinta. No será igual el comportamiento de una geomembrana en un vertedero que se encuentra enterrada y en contacto con lixiviados de residuos peligrosos, que una geomembrana expuesta a la radiación solar o en contacto con el agua en el caso de un embalse.

Por este motivo, el Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas (CEDEX) decide estudiar la evolución a lo largo del tiempo de las propiedades de una serie de materiales utilizados en la impermeabilización de embalses, tomando muestras periódicas desde su instalación hasta la actualidad. Gracias a la gran cantidad de datos y al seguimiento continuado, se plantea realizar este

trabajo con el análisis de los tres materiales más utilizados en la impermeabilización de embalses: el poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P), el polietileno de alta densidad (PEAD) y el caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

Para la realización de este trabajo, se han extraído muestras de cada uno de los embalses en distintos puntos geográficos y a diferentes profundidades en diferentes períodos de tiempo, a las que se les han realizado los ensayos recogidos en la normativa vigente para este tipo de materiales. Además, debido a la evolución tecnológica y a la conservación de algunas muestras antiguas, se han podido estudiar los tres materiales con técnicas analíticas mucho más novedosas, que nunca habían sido desarrolladas en el CEDEX y que ha aportado un mejor conocimiento de este tipo de geomembranas.

Durante los cuatro años correspondientes al periodo de investigación, con la asistencia a congresos a nivel nacional e internacional así como con el estudio bibliográfico para la realización de este trabajo, no existe constancia hasta la fecha que ningún organismo de investigación haya realizado un seguimiento tan exhaustivo a las geomembranas poliméricas como el realizado por el CEDEX en las obras hidráulicas. Este trabajo ofrece resultados importantes a la comunidad científica sobre las características generales, mecánicas, microscópicas, microestructurales y fisico-químicas de barreras geosintéticas poliméricas instaladas en embalses desde hace más de dos décadas.

4. FASES DEL TRABAJO

Las etapas seguidas para la elaboración de este trabajo han sido las siguientes:

- 1) Recopilación bibliográfica científica para conocer el estado del arte sobre la impermeabilización de embalses con PVC, PEAD y EPDM.
- 2) Recopilación y análisis de los datos históricos del seguimiento realizado por el CEDEX a las geomembranas instaladas en los embalses de Barranco de Benijos, San Isidro y El Boquerón obtenidos hasta el año 2011 (inicio de mi trabajo de investigación). Estos datos históricos hacen referencia principalmente a características mecánicas y microscópicas.
- 3) Recopilación de las muestras almacenadas en el CEDEX de las geomembranas de Barranco de Benijos, San Isidro y El Boquerón para su análisis utilizando nuevas técnicas.
- 4) Estudio de las muestras de PVC-P procedentes del embalse de Barranco de Benijos. Dicho estudio contempla:

4.1. Evolución de las características mecánicas y microscópicas.

4.2. Evolución de la pérdida de plastificantes.

- 4.3. Determinación de los plastificantes que forman parte de la formulación de la geomembrana mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas.
- 4.4. Determinación de los elementos que se encuentran en la superficie de la geomembrana aplicando la técnica de microanálisis por rayos-X.
- 5) Estudio de las muestras de PEAD procedentes del embalse de San Isidro. El mencionado estudio abarca:
- 4.1. Evolución de las características mecánicas y microscópicas.
- 4.2. Determinación del tiempo de inducción a la oxidación, cristalinidad, densidad, índice de fluidez y resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales.
- 4.3. Determinación de los elementos que se encuentran en la superficie de la geomembrana aplicando la técnica de microanálisis por rayos-X.
- 6) Estudio de las muestras de EPDM procedentes del embalse de El Boquerón que comprende:
- 4.1. Evolución de las características mecánicas y microscópicas.
- 4.2. Determinación de los elementos que se encuentran en la superficie de la geomembrana aplicando la técnica de microanálisis por rayos-X.
- 7) Estancia internacional en el “Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux, Ifsttar” (Marne-la-Vallée, Francia) para completar el estudio de las características físico-químicas de las tres geomembranas y mi formación investigadora. Durante este periodo se han llevado a cabo las siguientes tareas:
- Geomembrana de PEAD:
 - Extracciones con diclorometano de los antioxidantes que forman parte de la formulación de la geomembrana.
 - Análisis dichas extracciones mediante espectroscopía UV-Visible y por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
 - Determinación del contenido en negro de carbono mediante análisis termogravimétrico.
 - Determinación de la oxidación de la geomembrana a través del índice de carbonilo con la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en el modo de reflexión total atenuada.

- Determinación de la composición de la geomembrana mediante análisis termogravimétrico y térmico.
- Geomembrana de EPDM:
 - Extracciones con diclorometano de los aceites parafrínicos y otros aditivos.
 - Análisis de las extracciones con UV-Visible.
 - Identificación de los aditivos principales mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en el modo de reflexión total atenuada.
 - Determinación de la oxidación de los aditivos a través del cálculo del índice de carbonilo.
 - Determinación de la composición de la geomembrana por análisis termogravimétrico.
- 8) Estancia internacional en el “Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture, Irstea” (Antony, Francia) con el fin de realizar el ensayo de medida de flujo, que permitirá determinar la estanquidad de las geomembranas de PVC-P, PEAD y EPDM.
- 9) Análisis de todas las características estudiadas anteriormente, desde el nivel macromolecular al micromolecular, con objeto de determinar la composición de las geomembranas, los factores que afectarán a la durabilidad de las mismas, los efectos de la orientación, la profundidad en el embalse así como, la identificación de parámetros que permitan definir la vida útil de las geomembranas de PVC-P, PEAD y EPDM para su aplicación en embalses.

Capítulo II

Introducción

Capítulo II. Introducción

<u>1. LAS BARRERAS GEOSINTÉTICAS (GBR)</u>	11
1.1. BARRERAS GEOSINTÉTICAS BENTONÍTICAS	11
1.2. BARRERAS GEOSINTÉTICAS BITUMINOSAS	12
1.3. BARRERAS GEOSINTÉTICAS POLIMÉRICAS	12
<u>2. LAS BARRERAS GEOSINTÉTICAS POLIMÉRICAS (GBR-P)</u>	12
2.1. RESEÑA HISTÓRICA	12
2.2. TIPOS	16
2.3. VENTAJAS DE UTILIZAR GBR-P EN IMPERMEABILIZACIÓN	17
<u>3. MATERIALES UTILIZADOS COMO GBR-P</u>	17
3.1. ADITIVOS	18
<u>4. REQUERIMIENTOS A LAS GBR-P</u>	20
4.1. DIMENSIONALES	20
4.2. MECÁNICOS	20
4.3. TÉRMICOS	21
4.4. DURABILIDAD	21
4.5. OTRAS PROPIEDADES	21
<u>5. NORMATIVA RELATIVA A LAS GBR-P</u>	22
<u>6. SEGUIMIENTO DE LAS GBR-P EN OBRA</u>	24
6.1. TOMA DE MUESTRAS. PROBETARIOS	25
6.2. PATOLOGÍAS EN OBRA	27
6.2.1. COMPOSICIÓN O FORMULACIÓN DE LA LÁMINA.	27
6.2.2. INSTALACIÓN Y PUESTA EN OBRA	28
6.2.3. UBICACIÓN	28
6.2.4. FLORA Y FAUNA	28
6.2.5. OTROS FACTORES	29
<u>7. DURABILIDAD DE LAS GBR-P</u>	29
7.1. DEGRADACIÓN FÍSICA	30
7.1.1. EXTRACCIÓN DE LOS ADITIVOS	30
7.1.2. ACCIÓN DEL DISOLVENTE	30
7.1.3. REORGANIZACIÓN INTERNA DE LAS CADENAS	31
7.1.4. AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS MEDIOAMBIENTALES	31
7.1.5. DILATACIÓN TÉRMICA	32
7.2. DEGRADACIÓN QUÍMICA	32
7.2.1. DEGRADACIÓN TÉRMICA	32
7.2.2. FOTODEGRADACIÓN	32
7.2.3. DEGRADACIÓN QUÍMICA DEBIDA AL DISOLVENTE	34

7.2.4. HIDRÓLISIS	34
7.2.5. DEGRADACIÓN RADIATIVA	34
7.2.6. DEGRADACIÓN MICROBIOLÓGICA	35

8. BABEROS Y REIMPERMEABILIZACIONES **35**

9. BIBLIOGRAFÍA **36**

Índice de Figuras

Figura II-1. Campo experimental en el Embalse de “El Saltadero” (Tenerife).....	25
Figura II-2. Detalle de probetarios en el campo experimental de “El Saltadero” (Tenerife).	25
Figura II-3. Esquema de toma de muestras en un embalse.	26
Figura II-4. Probetario para geomembranas.	27
Figura II-5. Longitudes de onda del espectro visible y UV de la luz solar (Koerner et al. 2007).	33
Figura II-6. Balsa provista de baberos en la parte superior.	35
Figura II-7. Reimpermeabilización en balsa provista de baberos con geotextil entre láminas.	36

Índice de Tablas

Tabla II-1. Referencias del uso de geomembranas en embalses, 1969-1987 (adaptación de ICOLD 1991).	13
Tabla II-2. Referencias del uso de geomembranas en embalses, 1975-1996 (adaptación de Duquennoi 2002).	14
Tabla II-3. Materiales sintéticos contemplados en la norma europea de impermeabilización con geomembranas (EN ISO 10318, AENOR 2006).	18
Tabla II-4. Tipos de geomembranas con el porcentaje en peso de cada uno de sus componentes.....	19
Tabla II-5. Valoración de los materiales con respecto a sus propiedades (MARM 2010).	22
Tabla II-6. Requerimientos mínimos a exigir a geomembranas homogéneas de PEAD y EPDM.	24
Tabla II-7. Requerimientos mínimos a exigir a geomembranas de PVC-P reforzado.	24

Capítulo II. Introducción

A lo largo de este Capítulo II, se definirá el concepto de barrera geosintética (GBR) y se identificarán los tipos de GBR: bentoníticas, bituminosas y poliméricas.

El objeto de este trabajo es el estudio de las características de tres barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P), por lo que se realizará una pequeña reseña histórica de su utilización, se detallarán los tipos de GBR-P así como las ventajas que presentan en su uso en el campo de la impermeabilización. También se realizará una descripción de los materiales que pueden ser utilizados como GBR-P, los requerimientos exigibles y la normativa aplicable.

Las GBR-P que serán tratadas en este trabajo realizan su función impermeabilizante en tres embalses. De esta forma, se tratarán en este Capítulo II ciertos aspectos que conciernen a su aplicación en este tipo de obra hidráulica, tales como: instalación, el seguimiento en obra, la durabilidad, la importancia de la disposición de baberos y las reimpermeabilizaciones.

1. LAS BARRERAS GEOSINTÉTICAS (GBR)

El término “barreras geosintéticas” fue descrito por primera vez en la norma EN ISO 10318 (AENOR 2006) con objeto de normalizar entre los diferentes países la acepción del término “geomembrana”, que había sido acuñado por Jean Pierre Giroud en el Coloquio Internacional sobre el Empleo de Textiles en Aplicaciones Geotécnicas celebrado en París en 1977, con el fin de reemplazar una serie de términos más imprecisos como láminas de impermeabilización o membranas flexibles (Zanzinger 2007).

Una barrera geosintética (GBR) se define como un material geosintético de baja permeabilidad, utilizado en aplicaciones geotécnicas y de ingeniería civil con el propósito de reducir o prevenir la migración de un fluido a través de dicha construcción (“a geosynthetic barrier is a low-permeability geosynthetic material, used in geotechnical and civil engineering applications with the purpose of reducing or preventing the flow of fluid through the construction”).

Las GBR se pueden clasificar según la naturaleza del material que realiza la función de barrera en la lámina, por tanto, podemos diferenciar tres tipos: bentoníticas, bituminosas y poliméricas.

1.1. BARRERAS GEOSINTÉTICAS BENTONÍTICAS

La función de barrera en las barreras geosintéticas bentoníticas o “Clay Geosynthetic Barriers” (GBR-C) es desarrollada por arcillas, especialmente por bentonitas. La bentonita está constituida por un grupo de minerales arcillosos del grupo de las esmectitas, donde la especie mineral dominante es la montmorillonita, que puede ser de tipo sódico o cálcico debido a la capacidad de la montmorillonita para intercambiar cationes. Este tipo de barreras han sido estudiadas especialmente en su aplicación en vertederos como parte del sistema impermeabilizante (Touze-Foltz 2012).

Normalmente, la bentonita de sodio granular encapsulada entre dos geotextiles es la GBR-C más utilizada en la impermeabilización de embalses (MARM 2010).

1.2. BARRERAS GEOSINTÉTICAS BITUMINOSAS

Las barreras geosintéticas bituminosas o “Bituminous Geosynthetic Barriers” (GBR-B) son también conocidas como geomembranas bituminosas. En este caso, la función de barrera es desarrollada por un betún. Este tipo de GBR también pueden ser utilizadas para la impermeabilización de obras hidráulicas como presas y embalses (Touze-Foltz et al. 2012). Cabe indicar que existe muy poca experiencia en España con este tipo de GBR en la impermeabilización de embalses.

1.3. BARRERAS GEOSINTÉTICAS POLIMÉRICAS

La función de barrera en las barreras geosintéticas poliméricas o “Polymeric Geosynthetic Barriers” (GBR-P) es desarrollada por polímeros. Éstas se utilizan en contacto con el suelo u otros materiales como el hormigón, geotextiles u otros productos relacionados. La utilización de GBR-P en obra civil es muy amplia, desde la impermeabilización de embalses (Amigó & Aguiar 1994; Blanco 2012a; Blanco et al. 2012b), a la impermeabilización de presas (Cazzuffi 1987, 2000; Koerner & Hsuan 2003), túneles (Usillos 2008), canales (Machado 2004; Justo 2005) o vertederos (Zanzinger & Gartung 2002; Rowe et al. 2008; Rowe & Islam 2009; Zornberg 2010).

En este trabajo se hablará indistintamente de geomembrana (GMB), lámina y barrera geosintética polimérica (GBR-P); puesto que los primeros términos se han utilizado tradicionalmente en el campo de la ingeniería civil y aún se siguen utilizando en la bibliografía a nivel internacional, siempre entendiendo que la función de barrera en la membrana de baja permeabilidad tiene como componente fundamental uno o varios polímeros.

2. LAS BARRERAS GEOSINTÉTICAS POLIMÉRICAS (GBR-P)

2.1. RESEÑA HISTÓRICA

El uso de los geosintéticos en obra hidráulica, entendida como la construcción de canales, embalses y presas puede remontarse a los años 40 del siglo XX, teniendo un mayor apogeo y desarrollo entre los años 1960-1970 (Duquennoi 2002).

La primera aplicación de las GBR fue como sistema para la retención de líquidos, y así es considerado de forma general entre los expertos. En torno a 1930, ya se establece la utilización de cauchos como geomembranas y a principios de los años 40, del poli(cloruro de vinilo) (PVC) (Koerner 2005). Estos inicios son confirmados con citas sobre el uso de geomembranas de caucho butilo (IIR) en los años 40 (Monjoie et al. 1992).

La Comisión Internacional de Grandes Presas data en el año 1969 en su Boletín n° 78 del año 1991, la primera balsa impermeabilizada con una geomembrana sintética, el caucho de butilo (IIR), en el embalse de Kualapuu en Molokai (Islas Hawai) (ICOLD 1991).

La impermeabilización de embalses con geomembranas ha tenido gran repercusión a nivel internacional, ya que como se observa en la Tabla II-1 y la Tabla II-2 numerosos países han optado por este sistema para garantizar la estanqueidad de los mismos.

Tabla II-1. Referencias del uso de geomembranas en embalses, 1969-1987 (adaptación de ICOLD 1991).

Localización	País	Año	Uso	Tipo de geomembrana GBR (espesor)	Fabricante	Superficie de geosintético (m ²)
Kualapuu	EEUU	1969	Abastecimiento	IIR (0.8 mm)	Wisdom- Rubber	45 000
Biesbosch	Holanda	1973	Abastecimiento	Geomembrana bituminosa (5 mm)	Hypofors NF 1000	550 000
El Tablazo	Venezuela	1973	Abastecimiento	Geomembrana bituminosa (3 mm)	Hypofors NF 1210	490 000
La Coche	Francia	1975	Hidroeléctrico	PVC (1 mm)	Euroflor	110 000
Gorghiglio	Italia	1977	Hidroeléctrico	PVC (2 mm)	Sibelon CNT 2800	32 000
Oelegem	Bélgica	1978	Abastecimiento	Geomembrana bituminosa (5 mm)	Enka Hypofors	147 000
Cotter	EEUU	1979	Embalse	CSPE (0.9-1.5 mm)	-	800 000
Mount Elbert	EEUU	1980	Riego	CPE reforzado (1.1 mm)	-	1174 000
Kyperrounda	Chipre	1985	Riego	PVC (0.8-1.0 mm)	-	45 000
Barranco de Benijos	España	1986	Abastecimiento	PVC (1.5 mm)	Aiscondel	24 000
San Justo	EEUU	1987	-	PEAD (1.0 mm)		190 000
Castreccioni	Italia	1987	Riego	PVC (1.2 mm)	Alkor (Solvay)	46 000
Stillwater	EEUU	1987	-	PEAD (2.5 mm)	-	69 000
IIR = Caucho butilo; CPE = Polietileno clorado; CSPE = Polietileno clorosulfonado; PVC = Poli(cloruro de vinilo); PEAD = Polietileno de alta densidad.						

Tabla II-2. Referencias del uso de geomembranas en embalses, 1975-1996 (adaptación de Duquenois 2002).

Localización	País	Año	Uso	Tipo de geomembrana GBR (espesor)	Superficie de geosintético (m ²)	Volumen Embalse (m ³)
Île de la Réunion	Francia	1975	Agua potable	IIR (0.75, 1 y 1.5 mm)	70 000	450 000
Ayron	Francia	1976	Recreo	Geomembrana bituminosa (4 mm)	40 000	No disponible
Mt Elbert (Colorado)	EEUU	1980	Electricidad	CPE reforzado (1.1 mm)	1 170 000	14 220 000
Guazza	Francia	Antes de 1983	Riego	Geomembrana bituminosa (3 mm)	60 000	300 000
Cleveland (Ohio)	EEUU	Antes de 1983	Investigación	Doble PEAD (2.5 mm cada una)	4 000	8 500
Witbank (Transvaal)	Sudáfrica	1985	Agua potable	Cubierta flotante de CSPE reforzado	No disponible	60 000
Localizaciones varias	Tailandia	Antes de 1985	Riego	Geocomposite de PP-PE	No disponible	2 500 hasta 400 000
Genevilliers	Francia	1986	Recreo	PEAD (3 mm)	110 000	No disponible
Kuriyama	Japón	1990	Electricidad	PVC (1.5 mm)	195 000	2 520 000
Eagle Rock (California)	EEUU	Antes de 1990	Agua potable	Cubierta flotante de CSPE	130 000	315 000
Villa Juarez (Durango)	México	1991	Electricidad	PEAD (1.5 mm)	22 000	No disponible
Oblatos Gorge	México	1992	Electricidad	CSPE (0.9 y 1.5 mm)	140 000	1 600 000 <i>en dos embalses</i>
Barlovento (Islas Canarias)	España	1992	Riego	PVC (1.5 mm)	250 000	5 500 000
Visari (Creta)	Grecia	1993	Riego	PEAD (0.75 mm)	90 000	600 000
Rogliano	Francia	1995	Agua potable	Cubierta flotante de PVC reforzado (1.2 mm) PVC (1.5mm)	9 600 10 500	45 000
Isla de Okinawa	Japón	1996	Electricidad	EPDM (2.0 mm)	53 000	420 000
IIR = Caucho butilo; CPE = Polietileno clorado; CSPE = Polietileno clorosulfonado; PP = Polipropileno; PE = Polietileno; PEAD = Polietileno de alta densidad; PVC = Poli(cloruro de vinilo); EPDM = Caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno						

A nivel nacional, en los años setenta comenzó la utilización de materiales tanto termoplásticos como termoestables en la zona de Ibi (Alicante). Los materiales más utilizados en aquella época eran el polietileno de baja densidad (PEBD), que solía utilizarse enterrado, y el caucho butilo (IIR), siendo el CEDEX quien comprobó la validez de muchos de estos materiales (Blanco 2005, 2012).

En año 1974, se impermeabiliza el Azud de Matavacas (Huelva) con caucho butilo y en el seguimiento realizado por el CEDEX en los últimos años, se pudo comprobar que esta geomembrana aún permanece con buenas características salvo las uniones entre paños (Cea et al. 2003, Blanco et al. 2010a).

Anteriormente, se habían utilizado geomembranas bituminosas modificadas con cauchos, como la impermeabilización realizada en la presa de Aiguamoix (Lérida). En el año 1968, se construyó la presa del Odiel Perejil (Huelva) donde se coloca en el interior del paramento una geomembrana termoplástica de polietileno clorado (CPE). En el año 2002, se realizaron unas catas para conocer cómo se encontraba esta geomembrana al cabo de los años y, tras los ensayos pertinentes, se comprobó que se encontraba en perfecto estado de conservación (Blanco & Zaragoza 2003).

A pesar de que el IIR fue el primer material empleado como geomembrana a nivel nacional, poco a poco fue dejando paso a otras láminas poliméricas que consiguen mejorar las prestaciones gracias a ciertas propiedades, como la resistencia al ozono. El caucho butilo posee en su macromolécula dobles enlaces, “ σ ” y “ π ”, que son susceptibles de ser atacados por reactivos electrófilos, como el ozono. El ozono aún en pequeñas proporciones, y cuando se encuentra sometido a tensiones, es capaz de romper el enlace “ π ” deteriorando la geomembrana (Navarro et al. 1989).

Cronológicamente, el sucesor del IIR fue el poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P) que se ha ido introduciendo primero reforzado con hilos sintéticos y más tarde, como material homogéneo. Este material consigue reemplazar durante la década de los ochenta la mayor parte de los materiales anteriores, especialmente en la Comunidad Autónoma de Canarias (Blanco & Aguiar 2000) y la zona del sudeste de España.

Posteriormente, el polietileno de alta densidad (PEAD) aparece como fuerte competidor del material vinílico, ya que en algunos casos la pérdida de los plastificantes en el PVC aceleraba su degradación. El PEAD comenzó a utilizarse en la comunidad de Castilla y León y en Canarias (Blanco & Aguiar 1998).

Con objeto superar los inconvenientes del IIR, surgieron nuevas investigaciones creando un terpolímero de etileno, propileno y un dieno (EPDM). Este tipo de caucho posee en su estructura una cantidad mínima de dobles enlaces que se encuentran en la cadena secundaria, lo que hace que no sea atacado por el oxígeno atmosférico y pueda ser utilizado como lámina expuesta en la impermeabilización de embalses (Blanco et al. 2011, 2012b).

Desde los años ochenta, el Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX está realizando un amplio trabajo de investigación para Balsas de Tenerife (BALTEN), Cabildo Insular de La Palma, y la Dirección General del Agua del Ministerio de Medio Ambiente, sobre más de un centenar de embalses de todo el territorio nacional.

La procedencia del agua embalsada es variada (ríos, canales, pozos, barrancos) y depende del uso del embalse. En algunas ocasiones, el agua puede proceder de desaladoras o de depuradoras de aguas residuales de ciudades o complejos.

Este trabajo está centrado en el estudio de la evolución a lo largo del tiempo de las características de la geomembrana de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P) que forma parte del sistema impermeabilizante del embalse de Barranco de Benijos desde 1986; de la geomembrana de polietileno de alta densidad (PEAD) que forma parte del sistema de impermeabilización de la balsa de San Isidro construida en 1991; y de la geomembrana del caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM) del embalse de El Boquerón, instalada en 1992.

2.2. TIPOS

Las GBR-P empleadas en impermeabilización se suelen presentar de cuatro formas distintas (Blanco 2004; Koerner 2005):

- GBR-P homogéneas, constituidas exclusivamente por el material polimérico y los aditivos correspondientes. Las geomembranas del embalse de El Boquerón de EPDM y del embalse de San Isidro de PEAD, son de tipo homogéneo.
- GBR-P con refuerzo o armadas, cuando el material macromolecular lleva inserciones de fibras, velos o tejidos. Los materiales de refuerzo, comúnmente utilizados para estos fines, son la fibra de vidrio y los hilos sintéticos, fundamentalmente, hilos de poliéster. El tipo de refuerzo puede mejorar las propiedades mecánicas en unos casos y, en otros, la estabilidad dimensional de la lámina. La geomembrana de PVC-P instalada en el embalse de Barranco de Benijos, está reforzada con hilos sintéticos de poliéster.
- GBR-P revestidas externamente con velos, tejidos, u otros refuerzos, para evitar la aparición de tensiones del proceso de fabricación y/o para reforzar la resistencia mecánica.
- GBR-P multicapa, formadas por una serie de capas, del mismo o de distintos materiales. De este modo, se puede conseguir mejorar las propiedades mecánicas, antirretracción o protección ultravioleta. Es corriente en láminas de PVC-P, observar dos colores distintos en la lámina, la capa externa suele llevar abundancia de aditivos para la protección ultravioleta, y la interior de biocidas para evitar el ataque por microorganismos.

2.3. VENTAJAS DE UTILIZAR GBR-P EN IMPERMEABILIZACIÓN

Las ventajas que presentan las geomembranas poliméricas empleadas en la impermeabilización de embalses, pueden agruparse en los siguientes puntos:

- Elongación.- Capacidad de la membrana para experimentar alargamientos y acomodarse a los movimientos del soporte. Hay materiales que a temperatura ambiente, presentan alargamientos que superan el 1000 %.
- Resistencia a bajas temperaturas.- Existen materiales utilizados como geomembranas que resisten ensayos de flexibilidad a temperaturas inferiores a los -75 °C.
- Ligeras de peso.- El peso por unidad de área puede ser inferior a los 0.5 kg/m².
- Fácil aplicación.- En general son fáciles de transportar, manejar y aplicar.
- Aplicación bajo condiciones ambientales adversas.- Los materiales plásticos pueden aplicarse en un intervalo muy amplio, tanto de temperaturas como de otras condiciones ambientales. Existen datos en la bibliografía de impermeabilizaciones realizadas en Alaska, a temperaturas de -18 °C.
- Reparaciones sencillas.- Cuando la geomembrana sufre algún tipo de deterioro tales como, punzonamientos, grietas, desgarramientos, etc.; puede ser reparada con bastante facilidad.

3. MATERIALES UTILIZADOS COMO GBR-P

Basándose en la normativa europea EN ISO 10318 (AENOR 2006) en cuanto a las GBR-P o geomembranas y según Blanco (2012), los materiales poliméricos utilizados en la impermeabilización se pueden clasificar en tres tipos (Tabla II-3):

- Tipo I. Termoplásticos: Son aquellos polímeros que por acción del calor reblandecen de forma reversible, solidificándose de nuevo al enfriar, por lo que funden sin descomposición. Están constituidos por macromoléculas lineales o muy poco ramificadas. Este comportamiento ante la acción del calor debe de considerarse de forma especial a la hora de su instalación.
- Tipo II. Cauchos termoplásticos: Son elastómeros que tienen un comportamiento termoplástico en lugar de termoestable.
- Tipo III. Elastómeros: Son polímeros que desde el punto de vista de sus propiedades físicas se denominan duroplastos, materiales termoestables o termoendurecibles. Se caracterizan porque en presencia de distintos factores o catalizadores apropiados endurecen de forma irreversible y se descomponen al fundir. Están formados por macromoléculas muy ramificadas o reticuladas unidas transversalmente por puentes de enlace (vulcanización).

Tabla II-3. Materiales sintéticos contemplados en la norma europea de impermeabilización con geomembranas (EN ISO 10318, AENOR 2006).

NOMENCLATURA	MATERIAL BASICO	TIPO
ECB EVA/C EEA PE CPE PP PIB PVC-P TPO	Copolímeros de acrilatos/etileno y betún Copolímeros de acetato de vinilo y etileno Copolímeros de acetato de etilo y etileno Polietileno Polietileno clorado Polipropileno Poliisobutileno Poli(cloruro de vinilo) plastificado Termoplástico poliolefínico	I
E/P CSPE o CSM	Copolímeros de etileno/propileno Polietileno clorosulfonado	II
CR EPDM IIR NBR BR POE	Caucho de cloropreno Caucho terpolímero de etileno/propileno/dieno Caucho butilo Caucho de acrilonitrilo/butadieno Caucho de butadieno Poliolefina elastomérica	III

Los materiales indicados en la Tabla II-3 estarán acompañados de aditivos de diferente índole que son añadidos a la formulación con diferentes propósitos. En la Tabla II-4 (Koerner & Hsuan 2003; Koerner 2005) pueden verse los principales tipos de geomembranas con el porcentaje en peso de cada uno de sus componentes.

3.1. ADITIVOS

Los aditivos son aquellos productos que acompañan a las resinas en la formulación de la lámina, cambiando de forma notable sus propiedades (Navarro et al. 1989). Son muy variados y la utilización de uno u otro dependerá del tipo de material polimérico y su futura aplicación. Los aditivos que forman parte de la formulación de las geomembranas de EPDM, PEAD y PVC se describirán con detalle en el Capítulo III de Materiales. De forma general, los de mayor interés desde el punto de vista de las GMB los siguientes:

- **Cargas:** son aditivos sólidos que se incorporan al polímero para modificar sus propiedades físicas, especialmente sus propiedades mecánicas. Suelen dividirse en dos tipos: inertes y reforzantes. Ejemplos de cargas inertes son el carbonato cálcico, barita, talco, caolín y dióxido de titanio. La acción de este tipo de cargas dependerá del tamaño de la partícula incorporada, de su forma, de su naturaleza química e impurezas que la acompañan. El dióxido de titanio es una carga que se añade frecuentemente a la formulación de las geomembranas de PVC y

PEAD, por este motivo será tratado con mayor detalle en el Capítulo III de Materiales, en el apartado dedicado al PVC.

Tabla II-4. Tipos de geomembranas con el porcentaje en peso de cada uno de sus componentes (Adaptación Koerner & Hsuan 2003; Koerner 2005).

Tipo	Resina (%)	Plastificantes (%)	Cargas (%)	Negro de carbono (%)	Aditivos (%)
PEAD	95-98	0	0	2-3	0.25-1
PELBD	94-96	0	0	1-3	0.25-4
PPf	85-98	0	0-13	2-4	0.25-2
PVC-P	50-70	25-35	0-10	2-5	2-5
CSPE	40-60	0	40-50	5-10	5-15
EPDM	25-30	0	20-40	20-40	1-5
PEAD = Polietileno de alta densidad; PELBD = Polietileno lineal de baja densidad; PPf = Polipropileno flexible; PVC-P = Poli(cloruro de vinilo) plastificado; CSPE = Polietileno clorosulfonado; EPDM = Caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno					

- **Plastificantes:** sustancias normalmente líquidas que añadidas a un material plástico aumentan su flexibilidad. Los productos utilizados para este fin suelen ser ésteres de elevado peso molecular. La pérdida de estos plastificantes por extracción o migración, conduce a la geomembrana a una degradación progresiva que se puede ver favorecida, dependiendo de la naturaleza del agente de plastificación, bien por las radiaciones solares o por la presencia de agua. Los plastificantes serán tratados más profundamente en el Capítulo III de Materiales en el apartado dedicado al PVC.
- **Aditivos antienviejecimiento:** son necesarios ya que en la mayoría de los materiales plásticos se modifican sus características con el paso del tiempo. Entre estos aditivos cabe destacar:
 - **Antioxidantes:** evitan en lo posible la degradación de la cadena polimérica por el fenómeno de oxidación, bien sea durante el proceso de fabricación o una vez instalada en el embalse. Los antioxidantes desempeñan un papel muy importante en el PEAD, por lo que serán explicados con más detalle en el Capítulo III de Materiales en el apartado dedicado al PEAD.
 - **Antiozonizantes:** previenen la degradación de ciertos cauchos, fundamentalmente cuando están sometidos a tensión.
 - **Estabilizadores contra la deshidrocloración:** en materiales clorados retardan la pérdida del ácido clorhídrico.
 - **Absorbentes de luz UV:** evitan la reacción en cadena de degradación de la macromolécula provocada por las radiaciones solares. Como absorbente de luz ultravioleta destaca el negro de humo o negro de carbono que, aunque se utiliza en la formulación de los tres

materiales que se estudian en este trabajo (PEAD, PVC y EPDM), se describirá con detalle en el Capítulo III de Materiales en el apartado dedicado al EPDM.

- Agentes ignífugos o piroretardadores: aquellas sustancias que en pequeñas cantidades disminuyen o retrasan su carácter inflamable. Las láminas que se utilizan como geomembranas en la impermeabilización de balsas en las que puede haber riesgo de incendio, deben ser autoextinguibles.
- Otros aditivos: por ejemplo, fungicidas (para prevenir el ataque por hongos a las láminas), pigmentos (sustancias sólidas que confieren color y opacidad a la lámina) o agentes de conductividad (permiten transformar la superficie de la lámina en conductora).

4. REQUERIMIENTOS A LAS GBR-P

Las cualidades exigibles a una geomembrana para su colocación en una pantalla de impermeabilización dependerán de su propia naturaleza y de las exigencias de la obra donde vayan a instalarse. Las características más importantes aparecen recogidas en la norma EN 13361 (AENOR 2013) y pueden resumirse en los siguientes aspectos.

4.1. DIMENSIONALES

Con respecto a las características dimensionales, es importante observar el aspecto de la lámina en cuanto a su rectitud y planeidad, así como el espesor. En el caso de geomembranas reforzadas, se debe examinar también el espesor en los puntos de cruce del tejido, y su anchura.

4.2. MECÁNICOS

Las características de tracción serán exigidas a todos los materiales para conocer su comportamiento. La resistencia al desgarro es un factor a tener en cuenta en estos materiales, por su facilidad de romper, una vez producida una entalla.

La resistencia al impacto dinámico es otra prueba que debe realizarse, así como la perforación estática o resistencia al punzonamiento.

La adherencia entre capas se considerará cuando las láminas impermeabilizantes sean multicapas. La imposibilidad de inicio de deslaminación con el disolvente apropiado daría como válido el ensayo.

La unión entre paños de distintas láminas que conforman la impermeabilización de un embalse es una propiedad de instalación o puesta en obra, más que intrínseca del material. La soldadura puede realizarse por diversos procedimientos, que dependerán de la naturaleza del material. Así, mientras un PVC-P puede unirse mediante disolventes como la ciclohexanona o el tetrahidrofurano,

el IIR necesita el empleo de adhesivos especiales. El ensayo de resistencia a la soldadura (tracción y pelado) se desarrolla para comprobar su estado.

4.3. TÉRMICOS

El doblado a bajas temperaturas se ha considerado como una propiedad prioritaria en la determinación de las características de un material sintético y que, posiblemente, puede sustituir a las pruebas mecánicas en la evaluación de un material después de ensayos de comportamiento en el tiempo, pues supone una medida del envejecimiento de la lámina.

La estabilidad dimensional deberá ser considerada en todos los materiales, ya sean elastoméricos o termoplásticos.

4.4. DURABILIDAD

Las propiedades de durabilidad relacionadas con el envejecimiento en sus distintas vertientes: ozono, calor y artificial acelerado, son de gran interés para predecir el comportamiento en obra de un material determinado, máxime cuando éste vaya a permanecer totalmente expuesto a la intemperie.

El envejecimiento térmico se debe realizar sobre todo tipo de materiales, mientras que el artificial acelerado debe centrarse en los materiales de los Tipos I y II (Tabla II-3). Por el contrario, la resistencia al ozono debe llevarse a cabo sobre materiales en cuya estructura polimérica haya abundancia de dobles enlaces, que son susceptibles de ser destruidos por un proceso de adición electrófila como es el caso del caucho butilo (IIR) y el caucho de cloropreno o neopreno (CR). Esta degradación por ozono tiene lugar aun cuando la concentración del mismo en la atmósfera sea muy baja y es, particularmente, importante cuando el material se encuentra sometido a un cierto esfuerzo. El ataque por las radiaciones solares, es una de las causas fundamentales de la degradación de los materiales sintéticos, por lo que las pruebas de envejecimiento son de carácter prioritario, máxime en países de notable insolación, como es el caso de España.

Íntimamente relacionados con la durabilidad, se encuentran las pruebas de resistencia química y a los microorganismos. En la primera de ellas, no se fija un tipo de reactivo, si bien está orientada en el sentido de productos que puedan tener una relación directa con la impermeabilización, como pueden ser sustancias básicas como el hormigón de un talud. La acción de los microorganismos es un tema complejo, ya que la gran cantidad de hongos, bacterias y otros elementos biológicos que puedan atacar al material hace difícil abordar el problema con éxito.

4.5. OTRAS PROPIEDADES

El comportamiento al agua, tanto en sus vertientes de absorción como de extracción, es una prueba a tener en cuenta. Una elevada absorción de agua puede dar lugar a cambios dimensionales en el material, que habría que tener presente a la hora del diseño de la impermeabilización. La

extracción por el agua de diversos aditivos conlleva una pérdida importante de las características iniciales del material.

La resistencia al betún deberá llevarse a cabo en materiales que puedan estar en contacto con estos productos hidrocarbonados. Asimismo, la resistencia a las raíces es una propiedad a considerar en el comportamiento de una geomembrana.

La elección en la utilización de un material u otro para la impermeabilización de un embalse podría determinarse en función de las propiedades que presenta, por este motivo, en la Tabla II-5 se muestra una valoración subjetiva del comportamiento de los distintos materiales con respecto a sus propiedades (MARM 2010).

Tabla II-5. Valoración de los materiales con respecto a sus propiedades (MARM 2010).

PROPIEDAD	MATERIAL													
	EVA/C	PEAD	PELBD	PEMBD	CPE	PIB	PVC	TPO	PP	CSPE	CR	IIR	EPDM	POE
Refuerzo				SI		SI	SI	SI	SI	SI			SI	SI
Características de tracción	B	E	E	E	A	B	A	A	B	B	A	A	A	B
Resistencia al desgarró	E	E	E	E	A	B	A	B	E	E	R	R	R	E
Punzonamiento														
Dinámico	A	E	B	B	B	B	B	B	B	B	R	R	R	B
Estático	E	R	A	E	B	B	B	E	B	R	E	E	E	E
Resistencia radiaciones UV	B	E	B	A	B	B	A	B	B	B	E	E	E	E
Resistencia al ozono	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	R	R	B	E
Resistencia de la soldadura														
Soldabilidad	B	B	B	E	E	B	E	E	A	A	R	R	R	E
Pelado	B	E	E	E	B	B	B	B	B	B	R	R	R	B
Facilidad de instalación	B	E	E	E	E	B	E	E	B	B	B	B	B	E
Reparabilidad	A	E	E	E	E	A	E	E	A	R	R	R	R	E
R = Regular; A = Aceptable; B= Bueno; E = Excelente														

5. NORMATIVA RELATIVA A LAS GBR-P

Las normas son definidas como aquellas especificaciones técnicas aprobadas por una institución con actividades de normalización, para su aplicación repetida y continua, cuya observancia no es obligatoria.

Los países desarrollados cuentan con organismos, estatales o privados, que tienen la responsabilidad de la normalización. En España esta actividad la lleva a cabo la entidad privada

AENOR (Asociación Española de Normalización) y sus normas se denominan UNE (Una Norma Española).

En la Unión Europea se ha creado el Comité Europeo de Normalización (CEN) que elabora las normas en este marco. Además de los 28 países de la Unión, forman parte de CEN las naciones de la antigua Asociación Europea de Libre Comercio (EFTA), llamado hoy del ámbito o espacio europeo: Suiza, Noruega, Islandia y Liechtenstein, además de Turquía y Macedonia. Cuando este organismo empieza a crear una nueva norma, ningún país implicado puede editar una norma propia por el denominado principio de “status quo”. Cuando la norma europea se edita, debe ser traducida al idioma del país y adoptada por todos los países de la organización, anulando a las normas nacionales si es que existiesen.

En cuanto a la impermeabilización con geomembranas, en el año 1985 tuvo lugar en Berlín la primera reunión, de carácter constituyente sobre el tema. En la actualidad, el comité técnico CT-254 que lleva por nombre "Flexible Sheets for Waterproofing" es el encargado de la elaboración de estas normas; dicho comité ha editado la norma correspondiente a geomembranas para su utilización en presas y embalses (EN 13361) (AENOR 2013).

No obstante, dicha norma no hace referencia a especificaciones sino a una serie de ensayos que deben realizarse, y el fabricante debe proporcionar los datos correspondientes para poder hacer el denominado marcado CE. El marcado CE significa libre comercio en los distintos países de la Unión Europea, pero no implica calidad.

La normativa europea actual no habla de exigencias ni de requerimientos mínimos exigidos a las geomembranas, tampoco considera cálculos ni requisitos de diseño o dimensionado, ni técnicas de instalación de las geomembranas. Sin embargo, teniendo en cuenta la gran variedad de materiales sintéticos utilizados como geomembranas, el Ministerio de Medio Ambiente, Medio Rural y Marino establece en su Manual de Balsas (MARM 2010) una serie de requerimientos mínimos a exigir a las geomembranas utilizadas en la impermeabilización. Además, de forma simultánea se desarrolló la normativa UNE 104427 (AENOR 2010) de puesta en obra del polietileno en embalses de riego o reserva de agua, normativa que sí establece las características mínimas que deben de cumplir las láminas de PEAD, PELBD y PEMBD.

Dado que en este trabajo se tratarán tres de los materiales mencionados anteriormente, mostraremos en la Tabla II-6 los requerimientos mínimos exigibles a las geomembranas homogéneas de PEAD (GMB del embalse de San Isidro) y EPDM (GMB del embalse de El Boquerón) según el Manual de Balsas (MARM 2010). A continuación, en la Tabla II-7 se presentan los requerimientos mínimos a exigir a las geomembranas de PVC-P reforzado, (GMB del embalse de Barranco de Benijos) (MARM 2010).

Tabla II-6. Requerimientos mínimos a exigir a geomembranas homogéneas de PEAD y EPDM.

CARACTERÍSTICAS	PEAD	EPDM
Espesor (mm)	1.5	1.5
Resistencia a la tracción (MPa)	25	9
Esfuerzo en el punto de fluencia (MPa)	17	-
Esfuerzo al 300% del alargamiento (MPa)	-	6.0
Alargamiento en rotura (%)	700	400
Alargamiento en el punto de fluencia (%) máximo.	17	-
Doblado a bajas temperaturas; sin grietas a la T ^a (°C) indicada	-75	-55
Resistencia al desgarro (N/mm)	140	35
Resistencia impacto dinámico: altura del percutor (mm)	500	300
Resistencia punzonamiento: recorrido del percutor (mm)	8	30
Contenido en negro de humo (%)	2.0-3.0	-

Tabla II-7. Requerimientos mínimos a exigir a geomembranas de PVC-P reforzado.

CARACTERÍSTICAS	PVC-P
Espesor (mm)	1.5
Resistencia a la tracción (N/50 mm)	1100
Alargamiento en el punto de carga máxima (%)	15
Resistencia al desgarro (N)	130
Doblado a bajas temperaturas; sin grietas a la T ^a (°C) indicada	-20
Resistencia al impacto dinámico: altura del percutor (mm)	500
Resistencia al punzonamiento: recorrido del percutor (mm)	12

6. SEGUIMIENTO DE LAS GBR-P EN OBRA

La normativa de puesta en obra de las GMBs sintéticas nos indica que es necesario realizar un seguimiento para conocer el estado de la misma a lo largo del tiempo. En un primer momento, es imprescindible revisar la lámina antes de proceder a su instalación para asegurar que cumple los requerimientos de normativa y calidad establecidos. Posteriormente y de forma periódica, se debe realizar un seguimiento para detectar en la geomembrana posibles anomalías que disminuirán la funcionalidad del embalse así como su seguridad. Es en este momento, cuando se determina realizar alguna reparación puntual o se recomienda una reimpermeabilización parcial o total.

Tal y como cita el Reglamento Técnico sobre Seguridad de Presas y Embalses (BOE núm. 78 de 30 de marzo de 1996) en su Artículo 6 de Vigilancia e Inspección, existe el cometido de “Analizar los resultados de las revisiones periódicas (...) para comprobar el cumplimiento de las condiciones de seguridad, proponiendo (...) las modificaciones que se precisen para corregir los defectos detectados o para incrementar la seguridad de la presa”.

Por este motivo, y para conocer de forma más exhaustiva el comportamiento de los materiales en este ámbito científico, el CEDEX y Balsas de Tenerife (BALTEN) poseen un campo experimental para la investigación en una zona construida en el embalse de El Saltadero (Tenerife, España) (Figura II-1 y Figura II-2). Se está probando un amplio abanico de materiales, siendo algunos de nueva implantación y cuyo comportamiento a la intemperie es desconocido, tales como: diferentes tipos de poli(cloruro de vinilo), polietilenos de alta y media densidad, polipropileno, polietileno clorosulfonado (“hypalon”), caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno, copolímero de etileno-acetato de vinilo y poliolefinas.



Figura II-1. Campo experimental en el Embalse de “El Saltadero” (Tenerife).



Figura II-2. Detalle de probetarios en el campo experimental de “El Saltadero” (Tenerife).

Los materiales a investigar han sido situados sobre un talud compactado y un soporte de hormigón poroso, perfectamente anclados y orientados hacia el sur puesto que es la zona de máxima degradación por radiaciones solares.

6.1. TOMA DE MUESTRAS. PROBETARIOS

La realización de estas pruebas de seguimiento hace necesario realizar una toma de muestras de la geomembrana de forma periódica, siempre con mucho cuidado puesto que se trata de un ensayo destructivo. Aproximadamente, la cantidad de material que se debe extraer es del orden de 40 x 30 cm además de la superficie necesaria de la unión entre paños para poder realizar los ensayos de soldadura.

La época del año para la extracción de muestra depende directamente del uso que vaya a hacerse del agua del embalse, puesto que conviene que éste se encuentre parcialmente vacío para comprobar el estado de la geomembrana en su totalidad.

Las muestras pueden tomarse en la zona de coronación del embalse (siempre expuesta a las radiaciones solares), zona intermedia (en ocasiones totalmente expuesta a las radiaciones solares y en otras ocasiones totalmente sumergida bajo el agua), y las zonas próximas al agua y fondo (siempre cubiertas por el agua). Estas zonas más habituales de toma de muestras aparecen representadas en el esquema del embalse de la Figura II-3.

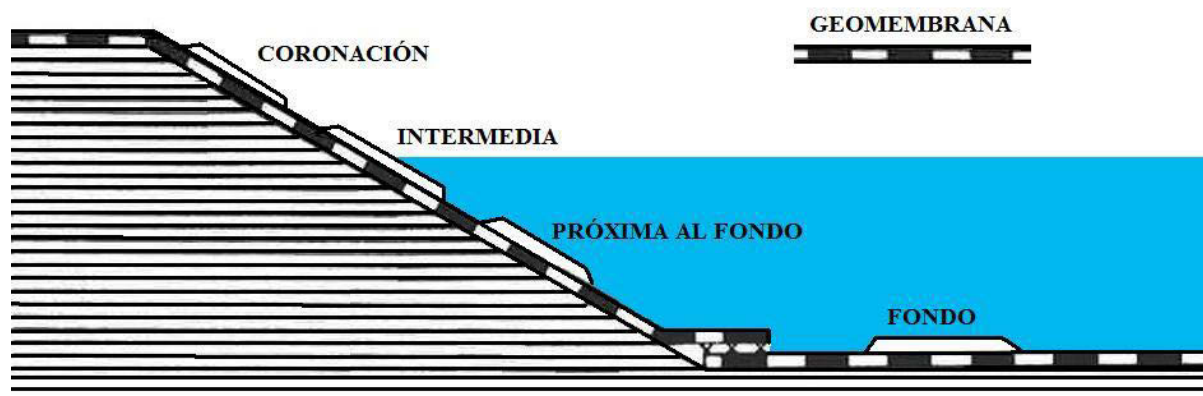


Figura II-3. Esquema de toma de muestras en un embalse.

La periodicidad en la toma de muestras debe determinarse en función del estado de la geomembrana y del tiempo que lleva instalada. En Canarias, la extracción comenzó a realizarse de forma semestral y se obtuvieron resultados excelentes. Con carácter retrospectivo, se podría efectuar una toma de muestras de forma anual aunque la normativa de puesta en obra ya hace las correspondientes recomendaciones. La normativa de puesta en obra del PVC se encuentra recogida en la norma UNE 10423 (AENOR 1995) y la de PEAD en la norma UNE 104427 (AENOR 2010). En todos los casos, el grado de control de la geomembrana depende directamente del estado de la misma durante las inspecciones realizadas.

Con el fin de facilitar la toma de muestras, especialmente en los primeros años, se recomienda la colocación de unos probetarios del mismo material soldados a la lámina principal. Estos probetarios deben llevar la soldadura correspondiente hecha en el momento de la instalación, tal y como se indica en la Figura II-4.

En general, el número de probetarios a colocar dependerá de la capacidad del embalse. Es posible que si la balsa es pequeña, únicamente se instale un probetario. En el caso de embalses de cierta entidad habría que colocarlos en la dirección de los cuatro puntos cardinales en las zonas de coronación, intermedias, próximas al fondo y fondo.

Si finalmente se opta por colocar un único probetario se colocaría en la zona de coronación y en el talud norte sin contacto con el agua. El motivo de la elección es por ser la zona más sensible a la degradación de los materiales orgánicos debido a la mayor incidencia de las radiaciones solares.

Se puede preguntar si los resultados obtenidos con estos probetarios serán iguales a los alcanzados si se realiza una extracción directa de la geomembrana. La respuesta es que los resultados obtenidos de forma experimental son bastante aproximados aunque no exactamente iguales. Ello es debido a que las tensiones y procesos de expansión-retracción, son diferentes entre lo que puede soportar la geomembrana y un simple probetario.

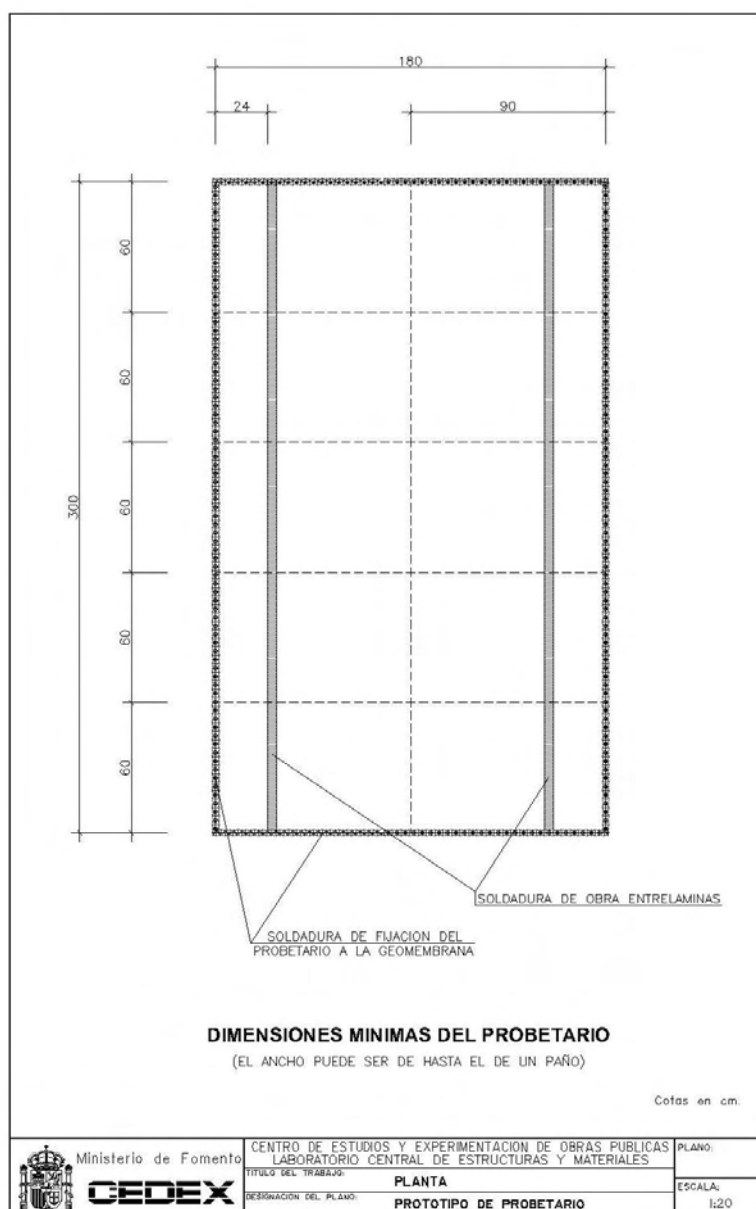


Figura II-4. Probetario para geomembranas.

6.2. PATOLOGÍAS EN OBRA

El seguimiento por parte del CEDEX de los materiales geosintéticos durante las fases de obra y explotación de embalses, da lugar a la detección de una serie de patologías en estos materiales, que pueden ser debidas a diferentes motivos. Estas patologías han sido descritas por Blanco (2012), y se detallan a continuación.

6.2.1. Composición o formulación de la lámina.

La correcta formulación de la lámina con la resina adecuada y con aditivos de calidad suficiente, es un aspecto imprescindible para asegurar el éxito de la impermeabilización. Para su regulación se encuentra la normativa de puesta en obra dando unas pautas básicas y recomendaciones para la impermeabilización del embalse.

6.2.2. Instalación y puesta en obra

El soporte de la geomembrana es fundamental y se debe prestar especial atención a la compatibilidad entre materiales. En los casos en los que se opta por el propio terreno, es imprescindible una limpieza de los cantos, guijarros y restos orgánicos, para la posterior compactación del mismo. También es necesario un especial cuidado en los trabajos de transporte, desenrollado e instalación, que pueden dañar a la geomembrana si la manipulación no es la adecuada o si no se siguen las instrucciones dadas en el proyecto.

Otro aspecto fundamental es la unión entre paños por métodos de soldadura, principalmente mediante aire caliente para PVC-P, aplicación de material para PEAD y adhesivos o cintas autoadhesivas para el EPDM. Además del seguimiento posterior en estas zonas del embalse donde las láminas están unidas, es imprescindible una inspección minuciosa antes del llenado del embalse.

6.2.3. Ubicación

La ubicación geológica, geotécnica y geográfica del embalse es un factor relevante para determinar posibles problemas que pueda sufrir la geomembrana. Por un lado, los asentos del conjunto y asentos diferenciales, formación de cavidades, desgastes por erosión interna, eventuales subidas de la capa freática así como las condiciones climatológicas de la zona de estudio, son determinantes a la hora de detectar posibles patologías.

Cabe destacar la influencia de la temperatura, puesto que el material que queremos instalar en obra tiene un comportamiento característico ante este factor. Las lluvias pueden ocasionar erosión en los taludes además de rebosamiento del embalse. La acción del granizo, observable por la formación de grietas en forma de “pata de gallo”, suele comenzar a formarse de la parte interna a la externa de la geomembrana y siempre en zonas que en algún momento se ven expuestas a la intemperie. El viento incide directamente en la acción de la geomembrana ya que se puede producir una separación de anclajes y ocasionar desgarros que pueden ser más importantes en las zonas de soldadura.

La calidad y la contaminación de las aguas que van a depositarse en la balsa también influirán en la durabilidad de la geomembrana.

6.2.4. Flora y fauna

La retirada de la vegetación existente en el vaso del embalse es uno de los primeros pasos a seguir en la instalación del mismo, gracias al desbroce inicial y al empleo de herbicidas. Sin embargo, existen vegetales capaces de adaptarse a condiciones ambientales extremas, creciendo en terrenos muy áridos, que pueden llegar incluso a atravesar la capa asfáltica del camino de coronación llegando a la zona impermeabilizada. Si no se realizan unas operaciones de mantenimiento adecuadas, es posible que crezcan zarzas con espinas sobre la geomembrana, con el peligro que eso conlleva.

La fauna cercana a la zona de instalación del embalse puede ver la misma como una zona de abrevadero, en este caso, los animales quedan atrapados ocasionando graves daños en la lámina en el momento en el que intentan salir. Algunos roedores pueden verse atraídos por el olor de los plastificantes de las láminas de PVC-P y atacar estas geomembranas. Sin embargo, este efecto no se ha observado en las láminas con inserción de fibra de vidrio. La solución a este problema es un correcto vallado del embalse realizado sobre un murete de hormigón.

En el caso de las aves que viven en los embalses, no parece que exista incompatibilidad con el correcto estado de la lámina puesto que los picotazos o los excrementos no han ocasionado perforaciones ni otros efectos negativos.

El ataque de los microorganismos es una patología de la lámina que lleva asociada un tipo específico de ensayo atendiendo a la normativa vigente.

6.2.5. Otros factores

El fuego puede ser otro de los problemas que afecten a la geomembrana pero los caminos de coronación, la vegetación de taludes exteriores y el vallado conjunto del embalse evitan, en parte, que afecte directamente a la geomembrana.

Pueden ocasionarse desprendimientos de piedras, guijarros y cantos rodados procedentes de las proximidades de los embalses, que causan graves perforaciones en la lámina. Por ello, se recomienda la protección de zonas potenciales de desprendimientos con mallas de distinta naturaleza.

Un factor poco controlable son las acciones de vandalismo o el uso indebido del embalse para actividades como la natación, con el peligro que ello conlleva. La caza o la pesca pueden producir perforaciones en la lámina.

7. DURABILIDAD DE LAS GBR-P

En muchas de las aplicaciones de ingeniería civil, se requiere que las geomembranas tengan una vida media superior a los 30 años e incluso, en el caso de los vertederos, durante cientos de años. Por este motivo, es imprescindible determinar la durabilidad de estas láminas así como los factores que afectan a las mismas.

Se denomina envejecimiento a todo fenómeno de evolución lenta e irreversible de la estructura y/o composición de un material debido al efecto de su propia inestabilidad, de la interacción con el medio ambiente, de los requerimientos mecánicos o bien, de todos estos factores combinados (Verdu 1984).

Los mecanismos de degradación pueden afectar a los materiales poliméricos de forma aislada o de forma sinérgica (Koerner et al. 2007). Una clasificación más generalizada de los principales

mecanismos de degradación, está basada en si existen cambios en la estructura molecular (mecanismos de degradación químicos) o no (mecanismos de degradación físicos)

En este apartado se hará referencia a los mecanismos de degradación de todas las GBR-P utilizadas en impermeabilización de una forma muy general y posteriormente, se explicarán de forma detallada en el Capítulo III de Materiales, los mecanismos de degradación que afecten en mayor medida al EPDM, PVC-P y PEAD.

A continuación se describirán los mecanismos de degradación descritos por Kay et al. (2004).

7.1. DEGRADACIÓN FÍSICA

7.1.1. Extracción de los aditivos

La degradación por extracción se produce por la retirada de ciertos componentes que forman parte de la formulación del material polimérico y que son añadidos para mejorar sus propiedades. Estos aditivos son esenciales para aumentar la durabilidad del material y pueden ser antioxidantes, estabilizantes de luz UV, plastificantes, pigmentos, etc. La extracción de estos aditivos puede ser de forma parcial o total, bien por el contacto con agentes externos o por su volatilización.

Este tipo de degradación puede afectar a casi todos los materiales poliméricos. Sin embargo, es conocida la extracción de los plastificantes de las geomembranas de PVC-P. El grado de extracción de los mismos así como su tendencia a migrar al aire o al agua dependerá principalmente de su polaridad, linealidad y peso molecular (Wilson 1995; Blanco et al. 2008, 2013; Crespo 2011). La extracción de los plastificantes las geomembranas de PVC-P afectará de forma significativa a sus características mecánicas y a su durabilidad (Giroud 1995; Crespo 2011).

7.1.2. Acción del disolvente

Esta degradación ocurrirá en todas las geomembranas y variará en función del medio con el que se encuentren en contacto, desde el agua (poco agresiva) a lixiviados en vertederos de residuos peligrosos (muy agresivos).

Si la acción del disolvente no consigue modificar la estructura molecular, sin romper los enlaces de la molécula, nos encontraremos ante un proceso de degradación físico. Si se modifican los enlaces moleculares, la degradación será considerada en el siguiente apartado como degradación química por acción de un disolvente.

Las cadenas de los polímeros están unidas entre sí por interacciones más o menos débiles de cadena. Para evitar la acción del disolvente, las uniones entre cadenas del polímero tienen que ser más fuertes que las que se produzcan entre el medio y estas cadenas. Las reacciones polímero-disolvente generalmente se basan en la polaridad, así cuanto mayor sea la polaridad polímero-disolvente más fuertes serán las posibles interacciones pudiendo ocasionar la modificación de las

características del material. Esto explica por qué polímeros con baja polaridad como el polietileno son resistentes a la mayor parte de agentes químicos.

Estos disolventes también pueden dar lugar al fenómeno de hinchamiento que es la degradación que ocasiona un crecimiento del material debido a una absorción de líquidos. Hay que indicar que el fenómeno de hinchamiento no tiene porqué producir la ruptura de las cadenas o el fallo de la lámina. Sin embargo, este fenómeno suele producir cambios en las propiedades físicas y mecánicas, al menos de forma temporal.

Algunos valores típicos del ensayo de absorción de agua ASTM D570, donde se expresa el porcentaje de peso incrementado en la lámina, resultan para el PE prácticamente inapreciables y para el PVC valores del 3-4% (Haxo et al. 1985).

7.1.3. Reorganización interna de las cadenas

En el proceso de fabricación del material polimérico, las cadenas se encuentran organizadas en un estado inestable para ellas. Esta organización será la que la confiere al material polimérico las propiedades que nos interesan (elasticidad, flexibilidad). Estas cadenas poliméricas siempre tendrán tendencia a volver a su estado de equilibrio inicial, especialmente en el caso de los polímeros semicristalinos como el PEAD. La movilidad de las cadenas aumenta cuando se encuentran expuestas al calor, permitiendo que se reorganicen en una estructura más estable (en el caso del PEAD ocurre una post-cristalización). Como consecuencia, se modifican tanto la morfología del material como sus propiedades iniciales.

Esta reorganización de cadenas también es muy probable cuando se aplica una tensión en una dirección. El resultado será una reorganización de las cadenas en la dirección de la tensión aplicada.

Como es evidente, esta reorganización interna de las cadenas modificará las características mecánicas del material y afectará a sus dimensiones, permeabilidad, elasticidad, entre otras.

7.1.4. Agrietamiento por esfuerzos medioambientales

El agrietamiento por esfuerzos ambientales es una propagación lenta de una fractura en un material sometido a un esfuerzo en contacto con un agente sensibilizante. Este proceso puede conducir al fallo. Este agrietamiento por esfuerzos ambientales será función de la tensión aplicada, la temperatura, las propiedades del agente sensibilizante y las propiedades moleculares del polímero.

Este tipo de degradación es muy típica en el caso del PEAD, por lo que se tratará en profundidad en este material.

7.1.5. Dilatación térmica

Este tipo de degradación está directamente relacionada con el coeficiente de dilatación térmica del polímero. En el caso de que el material vaya a estar expuesto a ciclos térmicos con grandes diferencias de temperatura, sería un factor a tener muy en cuenta.

Los materiales poliméricos estudiados en este trabajo se encuentran ubicados en las Islas Canarias, con muy pocas fluctuaciones térmicas diarias y estacionales.

7.2. DEGRADACIÓN QUÍMICA

7.2.1. Degradación térmica

La degradación térmica incluye alteraciones de los enlaces moleculares entre las cadenas poliméricas que puede conducir a la ruptura de las cadenas y a la eliminación de algunas moléculas. La degradación térmica ocurre principalmente durante el proceso de fabricación y sensibilizará al material a otros mecanismos de degradación como la termo- y la foto- oxidación.

La degradación térmica en presencia de oxígeno puede dar lugar al fenómeno de termo-oxidación. Este mecanismo de degradación es relativamente lento a temperatura ambiente pero puede ser significativo para aplicaciones a largo plazo. La velocidad de degradación aumenta exponencialmente con la temperatura (Kumar et al. 2004).

Este mecanismo debe ser tenido en cuenta cuando el material se encuentra en condiciones expuestas y a altas temperaturas. Por este motivo, este mecanismo de degradación tendrá importancia en el estudio de las tres geomembranas tratadas en este trabajo, debido al clima subtropical de las Islas Canarias y por tratarse de embalses expuestos.

7.2.2. Fotodegradación

La fotodegradación es similar a la termodegradación, pero la fuente de energía será proporcionada por una radiación (por ejemplo la del sol) en lugar del calor.

La degradación por la radiación ultravioleta (UV) tendrá una influencia diferente en función la ubicación de la geomembrana, de su exposición, atmósfera y época del año.

La radiación solar que recibimos en nuestro planeta está compuesta de radiaciones UV, visible e infrarroja. Este tipo de radiaciones se diferencian atendiendo a su longitud de onda. La radiación infrarroja, tiene la longitud de onda más larga, y podemos decir que provocará otro tipo de degradación al polímero por el aumento de la temperatura con la vibración de las moléculas.

La Figura II-5 muestra las longitudes de onda de la radiación solar de la región del espectro visible y de la región ultravioleta.

La radiación UV afecta de forma diferente a los polímeros según la longitud de onda recibida, y por ello, los polímeros son más sensibles a unas longitudes de onda determinadas (Van Zanten 1986). Los enlaces moleculares pueden ser rotos si la energía de la radiación es similar a la energía del enlace. En el caso del PVC, la longitud de onda de 312 nm es la que produce una mayor degradación y el PE es más sensible a la longitud de onda de 300 nm.

Este mecanismo de degradación se produce porque la luz UV entra dentro de la estructura del polímero liberando radicales libres y causando la ruptura de los enlaces primarios. Este mecanismo, en proporción directa con la intensidad de la luz UV recibida, causa una reducción en las propiedades mecánicas.

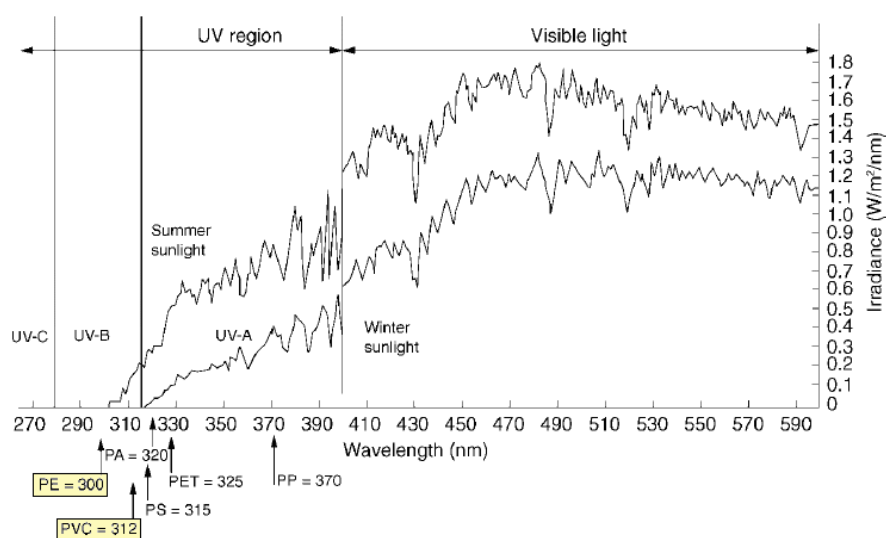


Figura II-5. Longitudes de onda del espectro visible y UV de la luz solar (Koerner et al. 2007).

Este tipo de degradación puede reducirse de forma significativa con el uso de aditivos como el negro de carbono o estabilizantes químicos absorbentes de luz ultravioleta. En el caso del PE, la cantidad de negro de carbono debe estar comprendida entre el 2 y el 3%. En el EPDM, el negro de carbono puede encontrarse incluso en cantidades superiores al 40%.

La radiación UV junto con el oxígeno del aire puede originar la foto-oxidación de la geomembrana (Duek et al. 1990). Los factores que tendrán una influencia mayor serán la cantidad de energía que recibe la geomembrana y la permeabilidad del material al oxígeno.

Las aminas impedidas estéricamente (HALS) son otro tipo de aditivos utilizados como absorbentes de luz ultravioleta, ya que reaccionan con los radicales libres que se liberan por la radiación UV previniendo así la propagación en la reacción.

Sin embargo, si una vez que se consumen estos aditivos la geomembrana sigue expuesta a la radiación ultravioleta, ocurrirá una rápida degradación del polímero. Por eso, se ha comprobado la efectividad de una combinación adecuada entre el negro de carbono y estabilizantes de luz ultravioleta para prolongar la vida útil del polímero.

Una forma de evitar la degradación por radiación ultravioleta es proteger la geomembrana siempre que sea posible, con una capa de tierra por encima. Por ejemplo, el polietileno de baja densidad (PEBD) suele aplicarse en obra siempre enterrado, como es el caso del embalse de Plá Mateos en Alicante (Blanco et al. 2010b).

Todas las geomembranas estudiadas en este trabajo se encuentran expuestas a la radiación solar directa en las zonas de coronación y en ciertos momentos, en las zonas intermedias del embalse; en el fondo de la balsa la cantidad de radiación es menor. La influencia de esta radiación en cada uno de estos materiales será diferente y la orientación en la toma de muestras siempre será un factor relevante, dado que todos los embalses se encuentran ubicados en el hemisferio norte, el talud norte estará orientado hacia el ecuador, recibiendo una mayor radiación UV (Aguiar et al. 2002, 2003).

7.2.3. Degradación química debida al disolvente

Los disolventes con los que se encuentran en contacto las geomembranas pueden conseguir penetrar dentro de la cadena del polímero y romper los enlaces entre las cadenas, provocando una degradación química. De esta forma, se empiezan a romper los enlaces entre las cadenas incrementando la distancia entre las mismas y reduciendo su atracción, lo que origina un incremento de la movilidad. Todo ello conduce a que el polímero sea más fácilmente atacado por agentes externos.

Este tipo de degradación ha sido ampliamente estudiada en el caso del polietileno, que se utiliza de forma habitual en vertederos donde los lixiviados pueden contener diferentes elementos químicos que en ocasiones, afectan al material. Además, algunos productos químicos pueden neutralizar algunos aditivos de la formulación o cambiar la apariencia del material. Por este motivo, la compatibilidad química debe ser estudiada cuando se pone en contacto un agente químico con un material polimérico.

En el caso de los embalses, dado que el agente de contacto es el agua, la geomembrana no sufrirá prácticamente degradación debida a este factor por ser un medio muy poco agresivo.

7.2.4. Hidrólisis

El agua puede actuar como disolvente sobre el polímero, lo que determinaría la degradación química por hidrólisis. Es la degradación primaria en poliésteres y poliamidas. Sucede cuando los ésteres son hidrolizados por soluciones acuosas de diferentes pH.

7.2.5. Degradación radiactiva

Esta degradación se produce cuando el polímero está expuesto a materiales radioactivos que en elevadas cantidades, pueden ocasionar la ruptura de las cadenas. Este tipo de degradación ocurre

en los vertederos de materiales radioactivos. Puesto que los materiales objeto de este trabajo no se encuentran en vertederos de este tipo, no se realizará una explicación más exhaustiva.

7.2.6. Degradación microbiológica

Algunos micro-organismos pueden asimilar segmentos de cadenas cortas o componentes del material polimérico. La degradación microbiológica puede estar relacionada también con agentes químicos que se encuentren asociados con el metabolismo del micro-organismo.

La degradación microbiológica conduce a la pérdida de masa molecular y a la ruptura de cadenas, lo que fragiliza el material.

8. BABEROS Y REIMPERMEABILIZACIONES

La zona que sufre una degradación mayor es la que se encuentra expuesta a las radiaciones solares, como se ha mencionado anteriormente. Por ello, una buena costumbre es colocar en las proximidades del botaolas una lámina de la misma naturaleza que la geomembrana que actúe como protección. Este babero puede ser de una calidad inferior a la de la geomembrana ya que su función no es impermeabilizar y su anchura no es preciso que llegue a más de 50 cm.

La principal ventaja que presenta la instalación del babero es que, a pesar de tener que realizar una mayor inversión económica, favorece las reimpermeabilizaciones posteriores. El motivo radica en que la zona situada debajo del babero perteneciente a la geomembrana se encontrará en muy buen estado y se puede anclar la nueva membrana a la misma sin necesidad de retirar el botaolas, actuar sobre la zanja de anclaje y colocar de nuevo el perfil de coronación (Figura II-6).

Sin embargo, es posible que ocurra una migración de plastificantes del babero a la geomembrana (o viceversa) en el caso de las geomembranas de PVC. Blanco et al. (2006) demostraron la migración de plastificantes en el embalse de San Antonio (Santa Cruz de Tenerife, España) donde los plastificantes del babero de protección habían migrado a la geomembrana que protegía.



Figura II-6. Balsa provista de baberos en la parte superior.

La principal controversia en las reimpermeabilizaciones tiene su origen en la decisión de retirar la geomembrana existente en la balsa o reimpermeabilizar sobre la lámina vieja. A este respecto, cada proyectista tiene su propia opinión siendo ambas consideradas válidas.

El problema de la retirada de la geomembrana existente es la gran cantidad de residuo generado y la búsqueda de una solución ambientalmente adecuada para la ubicación del mismo. Por ello, muchas veces se opta por dejar la lámina a modo de colchón, mejorando ciertas características como el punzonamiento o el ataque por las raíces. En este caso, se debe perforar la lámina vieja para evitar la formación de bolsas de agua y se coloca un geotextil entre ambas (Figura II-7).



Figura II-7. Reimpermeabilización en balsa provista de baberos con geotextil entre láminas.

Si se opta por mantener las dos láminas, el primer aspecto a tener en cuenta, es la elección adecuada de la lámina para evitar problemas de incompatibilidad. Hay que tener un especial cuidado cuando se coloca un PVC-P sobre otro tipo de geomembrana, puesto que puede existir una migración de los plastificantes desde la lámina nueva a la vieja, lo que constituye una degradación mayor de la lámina.

En el embalse de Buen Paso (Santa Cruz de Tenerife, España), Blanco et al. (2013) detectaron una patología surgida a causa de una reimpermeabilización del embalse con PEAD colocado sobre la geomembrana inicial de PVC. La geomembrana de PEAD aceleró su degradación debido a la migración de los plastificantes de la lámina de PVC a la lámina de PEAD, observándose pequeñas fisuras en la geomembrana, indicador de que está ocurriendo el proceso de degradación de agrietamiento por esfuerzos o “Stress Cracking” (SC).

9. BIBLIOGRAFÍA

AENOR (2013). EN 13361. Barreras geosintéticas. Características para su utilización en la construcción de embalses y presas.

-
- AENOR (2006). EN ISO 10318. Geosintéticos. Términos y definiciones (ISO 10318:2005).
- AENOR (1995). UNE 104423. Materiales sintéticos. Puesta en obra. Sistemas de impermeabilización de embalses para riego o reserva de agua con geomembranas impermeabilizantes de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P) no resistentes al betún.
- AENOR (2010). UNE 104427. Materiales sintéticos. Puesta en obra. Sistemas de impermeabilización de embalses para riego o reserva de agua con geomembranas impermeabilizantes formadas por láminas de polietileno (PE).
- Aguiar, E., Blanco, M., Romero, A., Sacristán, A., Soriano, J. & Vara, T. (2002). Efectos de la orientación en la degradación del poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizado como geomembrana sintética en la impermeabilización del embalse de la Cruz Santa. *Aislamiento e impermeabilización*, **24**, 14-21.
- Aguiar, E., Blanco, M., Soriano, J. & Vara, T. (2003). Influencia de la orientación en la degradación del poli (cloruro de vinilo) plastificado utilizado como geomembrana sintética en la impermeabilización del embalse de La Tabona. *Ingeniería Civil*, **130**, 95-103.
- Amigó, E. & Aguiar, E. (1994). Manual para el diseño, construcción y explotación de embalses impermeabilizados con geomembranas. *Consejería de Agricultura y Alimentación. Gobierno de Canarias*.
- ASTM International (1998), D570 *Test Method for Water Absorption of Plastics*, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania.
- Blanco, M. (2004). Geomembranas: constitución, características, seguimiento y normativa. *Curso sobre Proyecto, ejecución y explotación de balsas de materiales sueltos para riego*. Elche (Alicante): Universidad Miguel Hernández.
- Blanco, M. (2005). Geomembranas. *I Simposio Nacional sobre Proyecto, Construcción e Impermeabilización de Balsas*. Sevilla.
- Blanco, M. (2012). Spanish experience in the use of synthetic geomembranes for hydraulic works. Keynote lecture. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Electronic proceedings of keynote lectures: pp. 7-23; Printed. Vol. 1 pp. XXIII-XXXIX, R.B. Sevicios Editoriales, S.L., Valencia, septiembre.
- Blanco, M. & Aguiar, E. (1998). Geomembranas sintéticas a base de polietileno de alta densidad utilizadas en la impermeabilización de embalses. Seguimiento de obras en las islas Canarias. *Ingeniería Civil*, **109**, 49-59.
- Blanco, M. & Aguilar, E. (2000). Aspectos más relevantes del comportamiento en obra de los materiales sintéticos utilizados como geomembranas impermeabilizantes en embalses ubicados en la Comunidad Autónoma de Canarias. *Ingeniería Civil*, **117**, 25-35.
- Blanco, M., Aguiar, E., Cea, J. C. de, Castillo, F. & Soriano, J. (2010b). El polietileno en la impermeabilización de balsas. *Ingeniería Civil*, **159**, 57-64.
- Blanco, M., Castillo, F., García, F. & Soriano, J. (2010). Las geomembranas sintéticas en la rehabilitación y mantenimiento de paramentos de presas. *Dam Maintenance and Rehabilitation II. Romeo et al. (eds.) Taylor & Francis Group*, 335-341. London.
-

- Blanco, M., Aguiar, E., García, F., Vara, T., Soriano, J. & Castillo, F. (2011). État de la barrière géosynthétique polymérique en EPDM de la retenue d'El Golfo dans l'île d'El Hierro (Îles Canaries). *Proc. 8^{èmes} Rencontres Géosynthétiques*, 283-293. Tours (Francia).
- Blanco, M., Castillo, F., & Aguiar, E. (2006). Comportamiento de los plastificantes utilizados como aditivos del poli (cloruro de vinilo) plastificado usado como geomembrana en obras hidráulicas. *Revista de plásticos modernos*, **603**, 246-250.
- Blanco, M., Castillo, F., García, F., Soriano, J., Noval, A. M., Aguiar, E., Vara, T. & Abad, G. (2012b). Behaviour of EPDM geomembranes used in the waterproofing of reservoirs. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 39-45 (electronic proceedings) Vol. 1: 249-255 (printed volumes). Valencia, septiembre.
- Blanco, M., Castillo, F., Soriano, J., Noval, A. M., Touze-Foltz, N., Pargada, L., Rico, G. & Aguiar, E. (2012a). Comparative study of three different kinds of geomembranes (PVC-P, HDPE, EPDM) used in the waterproofing of reservoirs. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 46-54 (electronic proceedings) Vol. 1: 256-264 (printed volumes). Valencia, septiembre.
- Blanco, M., Crespo, M. A., Noval A. M., Leiro A., Mateo, B., Aguiar, E., Vara, T. & Giroud J. P. (2013). La durabilidad de geomembranas de PVC-P en función del aditivo utilizado como plastificante. *Proc. Congreso Geosintec Iberia I*, 138-146. Sevilla, noviembre.
- Blanco, M., Noval, A. M., García, C., Martín, A., Aguiar, E., Vara, T. & Zornberg, J.G. (2013). Embalse de Buen Paso: seguimiento y patología de la geomembrana de PEAD. *Proc. Congreso Geosintec Iberia I*, 147-154. Sevilla, noviembre.
- Blanco, M., Rico, G., Pargada, L., Castillo, F. & Aguiar, E. (2008). Estudio de plastificantes utilizados en geomembranas de PVC-P empleadas en impermeabilización de obras hidráulicas. *Revista de Plásticos Modernos*, **629**, 386-391.
- Blanco, M. & Zaragoza, G. (2003). El Odiel-Perejil como un caso pionero en la utilización de una geomembrana sintética en la impermeabilización de presas. *Ingeniería Civil*, **132**, 33-40.
- BOE (1996). Boletín Oficial del Estado número 78, de 30 de marzo de 1996. Orden de 12 de marzo de 1996 por la que se aprueba el Reglamento Técnico sobre Seguridad de Presas y Embalses.
- Cazzuffi, D. (1987). The use of geomembranes in Italian dams. *International water power & dam construction*, **39**(3), 17-21.
- Cazzuffi, D. (2000). Geosynthetics in dams. *Mini-lecture Series on Geosynthetics*. IGS Education Committee.
- Cea, J. C. de, Asanza, E. & Blanco, M. (2003). Face Protection: Geomembranes Lining vs. Paint Coating. *Proc. 21 Congreso Internacional de Grandes Presas*. Montreal.
- Crespo, M. A. (2011). Comportamiento de barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado de distinta formulación, instaladas en embalses. *Tesis Doctoral*. Universidad Complutense de Madrid.
- Duek, E. R., Juliano, V. F., Guzzo, M., Kascheres, C. & De Paoli, M. A. (1990). The photo-oxidation of EPDM rubber: Part II—The photo-initiation process. *Polymer degradation and stability*, **28**(3), 235-248.

-
- Duquennoi, C. (2002). Containment ponds, reservoirs and canals. *Geosynthetics and their applications*, SK Shukla ed., Thomas Thelford Publishing, London, UK, 299-325.
- Giroud, J. P. (1995). Evaluation of PVC geomembrane shrinkage due to plasticizer loss. *Geosynthetics International*, 2(6), 1099-1113.
- Haxo Jr, H. E., Nelson, N. A. & Miedema, J. A. (1985). Solubility Parameters for Predicting Membrane-Waste Liquid Compatibility. *Proc. 11th An. Research Symp.: Land Disposal of Hazardous Waste*, 198-215.
- ICOLD (1991). Watertight geomembranes for dams - State of the art. *Bulletin ICOLD (International Commission on Large Dams)*, 78, Paris.
- Justo, J. (2005). Rehabilitación e impermeabilización de canales de riego con geocompuestos impermeabilizantes. *I Simposio nacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas*. Volumen II: Comunicaciones libres, pp. 7.
- Kay, D., Blond, E. & Mlynarek, J. (2004). Geosynthetics Durability: A Polymer chemistry Issue. *Proc. on the 57th Canadian Geotechnical Conference*. Géo Québec 2004.
- Koerner, R. M. (1989). *Durability and Aging of Geosynthetics*., Elsevier Applied Science, Elsevier Science Pub. Co.
- Koerner, R. M. (2005). *Designing with geosynthetics*, Pearson Prentice Hall. 5th Edition.
- Koerner, R. M. & Hsuan, Y. G. (2003). Lifetime prediction of polymeric geomembranes used in new dam construction and dam rehabilitation. *Proc. of the Association of State Dam Safety Officials Conference*, Lake Harmony, Pennsylvania, June 4-6, 16p.
- Koerner, G. R., Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. (2007). The durability of geosynthetics. In: Sarsby, R. W. (ed.) *Geosynthetics in civil engineering*, Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.
- Kumar, A., Commereuc, S. & Verney, V. (2004). Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 85(2), 751-757.
- Machado, J. L. (2004). Estado de la impermeabilización con geomembranas sintéticas en Portugal. *Jornadas sobre impermeabilización con materiales sintéticos*. Isla de la Palma. pp. 18
- MARM (2010). *Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas*, Comité Nacional Español de Grandes Presas. Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino.
- Monjoie, A., Rigo, J. M. & Polo-Chiapolini C. (1992). *Vade-mecum pour la réalisation des systèmes d'étanchéité-drainage artificiels pour les sites d'enfouissement technique en Wallonie*. Université de Liège, Faculté des sciences appliquées.
- Navarro, A., Blanco, M. & Rico, G. (1989). *Materiales Ópticos Orgánicos*. Ed. AAEEO, Madrid.
- Rowe, R. K. & Islam, M. Z. (2009). Impact of landfill liner time-temperature history on the service life of HDPE geomembranes. *Waste Management*, 29(10), 2689-2699.
- Rowe, R. K., Islam, M. Z. & Hsuan, Y. G. (2008). Leachate chemical composition effects on OIT depletion in an HDPE geomembrane. *Geosynthetics International*, 15(2), 136-151.
- Touze-Foltz, N. (2012). Performance of geosynthetics for environmental protection in landfills. Keynote Lecture . Blanco et al. (eds.) *Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B.
-

- Servicios Editoriales, S. L.: Electronic proceedings of keynote lectures: pp. 29-47; Printed. Vol. 1 pp. XLIX-LXVII., R.B. Sevicios Editoriales, S.L., Valencia, septiembre.
- Touze-Foltz, N., Croissant, J. P., Farcas, F. & Royet, P. (2012). Focus: Évaluation de l'étanchéité des géomembranes en bitume oxydé après exposition. *Sciences Eaux & Territoires*, **3**, 18-21.
- Usillos, P. (2008) Impermeabilización de Túneles. *Proc. 2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Congreso Internacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas*: 61-85. Palma de Mallorca.
- Van Zanten, R.V. (1986). *Geomembranes, Geotextiles and Geomembranes in Civil Engineering*, Balkema, 575–640.
- Verdu J. (1984). *Vieillessement des plastiques*, AFNOR Technique.
- Wilson, A. S. (1995). *Plasticizers: principles and practice*. The Institute of Materials.
- Zanzinger, H. (2007). The use of geosynthetics as barrier materials in civil engineering. In: Sarsby, R. W. (ed.) *Geosynthetics in civil engineering*. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.
- Zanzinger, H. & Gartung, E. (2002). Landfills. In: Shukla, S. K. (ed.) *Geosynthetics and their Applications*. London: Thomas Telford.
- Zornberg, J. G. (2010). Utilización de geosintéticos en vertederos. *Conferencia sobre utilización de geosintéticos en vertederos*. IGS y CEDEX. Madrid, septiembre.

Capítulo III

Materiales

Capítulo III. Materiales

1. CAUCHO TERPOLÍMERO DE ETILENO-PROPILENO-DIENO	43
1.1. HISTORIA DEL EPDM COMO GBR-P	43
1.2. PRODUCCIÓN DE LA GBR-P DE EPDM	44
1.3. PROPIEDADES DE LA GBR-P DE EPDM	45
1.4. ESTRUCTURA DE LA GBR-P DE EPDM	45
1.4.1. DIENOS EN LA GMB DE EPDM	46
1.4.2. AGENTES DE CURADO: VULCANIZACIÓN CON AZUFRE	48
1.4.3. ACTIVADORES DE LA VULCANIZACIÓN: EL ÓXIDO DE ZINC	48
1.4.4. ÁCIDO ESTEÁRICO	49
1.4.5. ACELERADORES DE LA VULCANIZACIÓN	49
1.4.6. CATALIZADORES	49
1.4.7. ACEITES DE PROCESADO Y ACEITES PLASTIFICANTES	49
1.4.8. NEGRO DE CARBONO	50
1.4.9. CARGAS	51
1.5. DEGRADACIÓN DEL EPDM UTILIZADO COMO GBR-P	51
1.6. VIDA ÚTIL DE LA GBR-P DE EPDM	54
2. POLI(CLORURO DE VINILO PLASTIFICADO)	54
2.1. HISTORIA DEL PVC COMO GBR-P	54
2.2. PRODUCCIÓN DE LA GBR-P DE PVC	56
2.3. PROPIEDADES DE LA GBR-P DE PVC	57
2.4. ESTRUCTURA	58
2.4.1. TIPOS DE PLASTIFICACIÓN	59
2.4.2. PLASTIFICANTES	59
2.4.3. OTROS ADITIVOS	62
2.5. DEGRADACIÓN DEL PVC UTILIZADO COMO GBR-P	64
2.5.1. PÉRDIDA DE PLASTIFICANTES	64
2.5.2. DESHIDROCLORACIÓN	70
2.5.3. OXIDACIÓN	70
2.6. VIDA ÚTIL DE LA GBR-P DE PVC	70
3. POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD	72
3.1. HISTORIA DEL PEAD COMO GBR-P	72
3.2. PRODUCCIÓN DE LA GBR-P DE PEAD	74
3.3. PROPIEDADES DE LA GBR-P DE PEAD	74
3.4. ESTRUCTURA DE LA GBR-P DE PEAD	75
3.4.1. NEGRO DE CARBONO	76
3.4.2. ANTIOXIDANTES (AO)	76
3.5. DEGRADACIÓN DEL PEAD UTILIZADO COMO GBR-P	81
3.5.1. DEGRADACIÓN FÍSICA O ENVEJECIMIENTO FÍSICO	81
3.5.2. DEGRADACIÓN QUÍMICA O ENVEJECIMIENTO QUÍMICO	85
3.6. VIDA ÚTIL DE LA GBR-P DE PEAD	89
4. BIBLIOGRAFÍA	91

Índice de Figuras

Figura III-1. Fórmula estructural del EPDM con ENB.	46
Figura III-2. Post-entrecruzamiento y oxidación del EPDM (Baba et al. 1999).	53
Figura III-3. Muestra de la GMB reforzada del embalse de Barranco de Benijos.	57
Figura III-4. Fórmula estructural del PVC.	58
Figura III-5. Representación esquemática del proceso de plastificación en el PVC (Fenollar 2011).	59
Figura III-6. Resultados de Tg de diferentes muestras de PVC plastificadas con DOP.	60
Figura III-7. Estructura química de los ftalatos.	61
Figura III-8. Relación entre el peso molecular del plastificante y su pérdida por volatilización (Stark et al. 2005).	68
Figura III-9. Relación entre el peso molecular del plastificante y su pérdida por extracción por el agua (Stark et al. 2005).	68
Figura III-10. Relación entre el peso molecular del plastificante y la migración a la espuma de poliuretano (Stark et al. 2005).	69
Figura III-11. Deshidrocloración del PVC (Sánchez & Chirinos 2014).	70
Figura III-12. Sección de extrusora para GMBs de PEAD (Daniel & Koerner 1993).	74
Figura III-13. Relaciones generales entre la densidad del PE y las propiedades del material.	75
Figura III-14. Fórmula del PE.	76
Figura III-15. Ciclos de oxidación del Polietileno (Grassie & Scott 1985).	77
Figura III-16. Rango efectivo de temperatura de las cuatro familias de antioxidantes.	78
Figura III-17. Estructuras químicas de algunos antioxidantes (Himmelsbach et al. 2009).	79
Figura III-18. Estructuras químicas de algunos antioxidantes (continuación) (Himmelsbach et al. 2009).	80
Figura III-19. Tipos de agrietamientos por esfuerzos (Lustiger 1985).	81
Figura III-20. Propagación de la grieta en el PEAD.	82
Figura III-21. Variación del TIO estándar con respecto al tiempo de incubación a 55 °C bajo diferentes condiciones de exposición (Sangam & Rowe 2002).	84
Figura III-22. Variación del TIO a alta presión con respecto al tiempo de incubación a 85 °C bajo diferentes condiciones de exposición (Sangam & Rowe 2002).	84
Figura III-23. Variación del TIO estándar con respecto al tiempo de incubación a 55 °C bajo diferentes condiciones de exposición (Rowe et al. 2009).	85
Figura III-24. Etapas de la degradación oxidativa del PEAD con respecto a una característica del material, por ejemplo, el alargamiento en rotura (Hsuan & Koerner 1998).	87
Figura III-25. Curvas ilustrando las fases de la oxidación para (a) Resina pura de polietileno (b) Polietileno con antioxidantes (Hsuan & Koerner 1998).	88
Figura III-26. Variación de la propiedades moleculares durante la incubación a 85 °C en aire.	91

Índice de Tablas

Tabla III-1. Dienos más comunes.	47
Tabla III-2. Tipo de curado y propiedades del EPDM atendiendo al dieno utilizado.	47
Tabla III-3. Clasificación de los plastificantes (García 2006).	61
Tabla III-4. Ftalatos más comunes (García 2006).	63
Tabla III-5. Propiedades de los plastificantes más comunes (Steppek & Daoust 1983).	66
Tabla III-6. Tipos de antioxidantes (adaptación Hsuan & Koerner 1998).	78
Tabla III-7. Predicción de tiempo de agotamiento de AO a seis temperaturas diferentes para GMB de PEAD de 1.5, 2.0 y 2.5 mm de espesor (Rowe et al. 2010).	83

Índice de Ecuaciones

Ecuación III-1. Ecuación de cálculo de pérdida de plastificantes (P_L).	64
Ecuación III-2. Ecuación de cálculo de peso molecular medio de los plastificantes (P_M).	71

Capítulo III. Materiales

En este capítulo se hará una síntesis bibliográfica de los materiales objeto de este trabajo: el caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), el poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P) y el polietileno de alta densidad (PEAD). La finalidad es hacer una descripción detallada de los compuestos que forman parte de la composición de cada uno de estos materiales así como de los procesos de degradación más habituales cuando se utilizan como GBR-P en la impermeabilización de embalses.

1. CAUCHO TERPOLÍMERO DE ETILENO-PROPILENO-DIENO

La geomembrana (GMB) de EPDM estudiada en este trabajo y que forma parte del sistema impermeabilizante del embalse de El Boquerón pertenece al fabricante Firestone Building Products. En este apartado se describirá la producción concreta de este fabricante así como los compuestos indicados por el fabricante que forman parte de la composición de la GMB.

1.1. HISTORIA DEL EPDM COMO GBR-P

Los elastómeros han sido los primeros materiales macromoleculares utilizados en la formulación de GMBs. El caso más antiguo de utilización de estos materiales en el campo de la obra hidráulica, lo data la Comisión Internacional de Grandes Presas (ICOLD) en el año 1969, donde se utilizó como material impermeabilizante el caucho butilo (IIR) en el embalse de Kualapuu en Molokai (Islas Hawái) (ICOLD 1991).

A nivel nacional, los materiales elastoméricos también fueron los primeros que se utilizaron en obra hidráulica. Así son conocidos el caso de la presa de Aiguamoix en Lérida y el azud de Matavacas en Huelva. En el caso de los embalses, la zona levantina fue pionera en la utilización de estos termoestables, fundamentalmente en la zona de Ibi (Alicante) donde la impermeabilización se realizaba con IIR (Blanco 2012).

Posteriormente, este material ha ido dejando paso al caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), que consigue mejorar ciertas propiedades como la resistencia al ozono del IIR (Blanco et al. 2008a). La GMB de IIR parte de monómeros diénicos conjugados que en el proceso de polimerización se convierten en macromoléculas con dienos no conjugados. Los dobles enlaces, “ σ ” y “ π ”, existentes en la macromolécula que constituye el IIR eran susceptibles de ser atacados por reactivos electrófilos como el ozono. El ozono en pequeñas proporciones, y cuando se encuentra sometido a tensiones, es capaz de romper el mencionado enlace “ π ” y deteriorar a la GMB (Navarro et al. 1989).

Con objeto superar los inconvenientes del IIR, surgieron nuevas investigaciones creando un terpolímero de etileno, propileno y un dieno. Inicialmente el mencionado dieno fue el 1,3-butadieno que se empleaba en proporciones inferiores al 5%. El 1,3-butadieno era el dieno que al unirse a un

filodieno conducía a un aducto en la reacción de Diels-Alder. Ese dieno conducía a un doble enlace en la macromolécula final, pero al estar en tan pequeña cantidad, eran pocos los dobles enlaces existentes de modo que no era atacado en esa reacción heterolítica del ozono. Posteriormente, el 1,3-butadieno fue siendo sustituido por otros dienos que mejoraban, notablemente, las prestaciones como es el caso del dicitropentadieno, 1,4-hexadieno y derivados del norborneno (Davis et al. 1998).

Estos hechos son corroborados por Firestone, que data el primer uso de GMBs de EPDM utilizadas en la impermeabilización de embalses en 1973 en el sur de España. Este fabricante manifiesta que tras todos estos años de exposición a las radiaciones ultravioleta y al ozono, sus GMBs siguen en buen estado (Firestone 2013).

A pesar de que los elastómeros son considerados como los materiales pioneros en el ámbito de las GMBs, muy poco se conoce del EPDM en el campo de las obras hidráulicas. La mayor parte de los estudios del EPDM se centran en ensayos de envejecimiento acelerado en laboratorio (De Paoli 1988; Duek et al. 1990; Paroli et al. 1991; Ning et al. 2014) y en la utilización de este material en otras aplicaciones, especialmente en la industria de la automoción (Delor-Jestin et al. 2000; Pistor et al. 2010).

1.2. PRODUCCIÓN DE LA GBR-P DE EPDM

La producción de la GMB (GMB) de EPDM comienza con la combinación de materias primas, la resina de EPDM y los aditivos, en una potente máquina de mezclado. En este punto el EPDM se encuentra todavía sin curar y es una sustancia pegajosa, por lo que puede darse la forma deseada mediante calor.

Debido a la anchura que posee la máquina de calandrado, el EPDM se produce en tamaños máximos de 3.05 m x 15.25 m. Como el material se encuentra todavía sin curar, se puede producir un “mega rollo” de 15.25 m x 122 m puesto que cada una de las láminas más pequeñas se desplaza y se solapa con la anterior 5-10 cm aplicando presión. Estas láminas no pueden enrollarse de forma directa, puesto que son muy pegajosas, por eso se añade mica en su superficie. Esta sustancia consigue actuar de agente antibloqueante o antiadhesivo y permite que la GMB se pueda enrollar. Esta es la razón por la que, en muchas ocasiones, el EPDM presenta un color gris oscuro en lugar de negro.

Después de ser enrollados, los “mega rollos” de EPDM son introducidos en un autoclave durante un tiempo determinado, para que se produzca el curado mediante calor y/o presión (se entrecruzan todas las cadenas individuales del polímero). Este proceso de curado, que en los cauchos se denomina “vulcanización”, consigue que el material sea una GMB termoestable, con gran elasticidad, resistente al calor, a las radiaciones UV y al ozono.

Finalmente, por cuestiones logísticas, este “mega rollo” se corta en las longitudes y anchuras deseadas, se empaqueta y se lleva al lugar de destino.

1.3. PROPIEDADES DE LA GBR-P DE EPDM

Las propiedades más importantes del EPDM son su resistencia al envejecimiento, al calor y al ozono. Estas propiedades surgen como resultado de su composición química, sin plastificantes, por ello es considerado como un material bastante inerte y su composición química es muy estable a lo largo del tiempo. Cabe decir que es atacado por ciertas sustancias como el petróleo y las gasolinas.

Las GMBs de EPDM pueden alcanzar valores de alargamiento en rotura del 500% y presentan una respuesta multiaxial (alargamiento igual en todas las direcciones al mismo tiempo) (Sheirs 2009). Esta alta elasticidad permite que la GMB absorba los movimientos del sustrato sin que se vean afectadas sus propiedades físicas.

El EPDM es un material altamente flexible incluso a temperaturas por debajo de los -45 °C. Este hecho facilita su instalación ya que se adapta a las formas irregulares del terreno.

La resistencia al impacto dinámico es baja en el momento de su instalación, aunque tiende a aumentar a lo largo del tiempo debido al fenómeno de vulcanización. La resistencia al punzonamiento estático es muy buena lo que permite que soporte la carga mecánica de la instalación y el de la vida de servicio.

El EPDM tiene un amplio espectro de resistencia química, sin embargo algunos productos no son compatibles con esta GMB y no se garantiza su correcto funcionamiento cuando se encuentra en contacto con ellos. Se debe evitar el contacto de la GMB de EPDM con algunos tipos de aceite, derivados del petróleo, asfalto caliente y grasas.

1.4. ESTRUCTURA DE LA GBR-P DE EPDM

El EPDM es un elastómero sintético producido con un copolímero de etileno y propileno, con pequeñas cantidades de un tercer monómero, un dieno no conjugado, que terpolimerizado de forma controlada, mantiene la cadena saturada y añade una zona reactiva no saturada en la cadena secundaria, que es susceptible de sufrir vulcanización o modificación química del polímero. Este terpolímero tiene las siglas EPDM referidas a etileno-propileno-dieno, haciendo referencia la “M” a que la estructura de la cadena principal se encuentra saturada.

El etileno y el propileno se combinan para formar un copolímero de cadena hidrocarbonada saturada (sin dobles enlaces) químicamente estable. Los monómeros se añaden en proporciones variables que afectarán directamente a las propiedades del material. El contenido en etileno en el copolímero puede variar entre el 45% hasta un 75%. Estos monómeros se distribuyen en la cadena más o menos al azar, por lo que el material resultante es amorfo (Brydson 1975). El aumento del contenido de etileno en la formulación incrementa la resistencia a la tracción así como favorece el mezclado y la extrusión del material (Scheirs 2009).

Estas cadenas de copolímero etileno-propileno pueden moverse independientemente, lo cual permitiría al material cambiar de forma. Por este motivo, se realiza el vulcanizado, para producir

entrecruzamientos que hacen que las cadenas no se muevan de forma independiente pero que, cuando se aplica una fuerza a las mismas, el polímero pueda deformarse. Tras la ausencia de la fuerza aplicada, el material volverá al estado inicial debido a su comportamiento elástico.

En la estructura del terpolímero, uno de los dobles enlaces del dieno se rompe y se une a la cadena principal como un monómero injertado, quedando solamente un doble enlace en la cadena secundaria.

La fórmula estructural del EPDM aparece en la Figura III-1. En esta Figura III-1 puede observarse la cadena saturada de etileno-propileno sin dobles enlaces, unida al dieno más común, que proporciona el doble enlace necesario para la vulcanización.

Además del terpolímero, una GMB de EPDM presenta en su formulación una serie de aditivos. Generalmente, una GMB de EPDM está formada por un 25-30% en masa de la resina (etileno, propileno y dieno), 20-40% de aceites y cargas, 20-40% de negro de carbono y entre un 1-5% de otros aditivos tales como antioxidantes y/o estabilizantes (Koerner 2005).

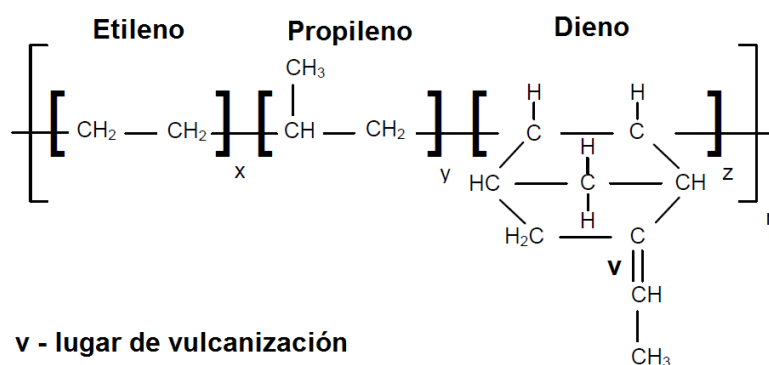


Figura III-1. Fórmula estructural del EPDM con ENB.

1.4.1. Dienes en la GMB de EPDM

Existen dos tipos de dienos comúnmente utilizados en la formulación del EPDM. El primero es el 5-etiliden-2-norborneno (ENB) seguido del dicitopentadieno (DCPD). Cada dieno se incorpora a la cadena de etileno-propileno proporcionando un centro reactivo para la vulcanización. El tipo de dieno influirá en el procesado, en el grado de curado, en las propiedades del material y en su durabilidad.

Las fórmulas estructurales de los dienos más comunes aparecen en la

Tabla III-1. Otros dienos que pueden ser utilizados, aunque son menos frecuentes, son el 5-vinil-2-norborneno (VNB) y el 1,4-hexadieno (HD).

Los dienos, por lo general, comprenden desde el 2.5% hasta un 12% en peso de la composición, sirven como enlaces cruzados para el curado con azufre y funcionan como un coagente en el curado con peróxidos. Como hemos mencionado anteriormente, el tipo de dieno aportará unas propiedades u otras al material. Estos aspectos vienen recogidos de forma resumida en la Tabla III-2.

Tabla III-1. Dienos más comunes.

Abreviatura	Nombre IUPAC	Estructura
ENB	5-etilidenbiciclo [2.2.1] hept-2-eno	
DCPD	triciclo [5.2.1.0 ^{2,6}] deca-3,8-dieno	
VNB	5-vinilbiciclo [2.2.1] hept-2-eno	
HD	1,4-hexadieno	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

Tabla III-2. Tipo de curado y propiedades del EPDM atendiendo al dieno utilizado.

Dieno	Tipo de curado	Propiedades obtenidas	Cadenas largas ramificadas
ENB	Rápido y alto grado de curado	Buena resistencia a la tracción y compresión	De media a baja
DCPD	Lento curado con azufre	Buena resistencia a la compresión	Elevada

1.4.2. Agentes de curado: Vulcanización con azufre

El curado o la vulcanización es el proceso que genera una red tridimensional de las cadenas poliméricas con el resultado de la formación de diferentes puentes químicos. Así, la reacción transforma el material “gomoso” en un material elastomérico resistente. Para asegurar un buen entrecruzamiento de todas las cadenas del polímero, se añade un agente de curado.

Los agentes de curado que suelen utilizarse para la fabricación del EPDM son: el azufre y los peróxidos. Las reacciones en la vulcanización serán diferentes según el agente de curado utilizado. En el caso de las GMBs de EPDM, el agente de curado es el azufre.

La vulcanización con azufre del EPDM es un proceso complejo que se desarrollará en presencia de activadores como el óxido de zinc y el ácido esteárico, y en presencia de aceleradores de la vulcanización.

Según Van Duin (2002), la vulcanización acelerada con azufre del EPDM resulta en la sustitución de los hidrógenos alílicos intercambiables por puentes de azufre, produciendo sulfuros de alqueno. La insaturación del ENB todavía no está consumida, pero las posiciones alílicas se encuentran activadas. Inicialmente, los residuos de los aceleradores se enlazan en las posiciones alílicas por puentes de azufre, dando lugar a precursores del entrecruzamiento. Posteriormente, se forman los entrecruzamientos reales con azufre formando especies sulfuradas con 1 átomo hasta 5 átomos de S. La vulcanización ocurre en el ENB produciendo un amplio número de estructuras entrecruzadas (aproximadamente 40).

1.4.3. Activadores de la vulcanización: El óxido de zinc

El óxido de zinc (ZnO) es añadido a la composición de la GMB de EPDM por ser un activador de la vulcanización con azufre (S), reduciendo por tanto, el tiempo de vulcanización. Además, no sólo el factor tiempo es mejorado con la adición de este aditivo, sino que se consigue reducir la temperatura de vulcanización y la cantidad de azufre necesaria para la vulcanización. Por otro lado, el ZnO tiene efectos beneficiosos en las características mecánicas, especialmente en la resistencia a la tracción.

El ZnO juega un papel importante en el entrecruzamiento de las cadenas del EPDM, especialmente en la eficiencia de este entrecruzamiento. Sin embargo, el Zn es uno de los metales pesados considerados como contaminantes para el medio ambiente, por este motivo, algunas investigaciones están centradas en optimizar la concentración del ZnO en los elastómeros vulcanizados con S (Heideman et al. 2005).

La eficiencia del ZnO durante la vulcanización se basará en maximizar la superficie de contacto entre las partículas de ZnO y los aceleradores de la vulcanización. Ese contacto dependerá del tamaño de partícula, de su forma y de la superficie específica. Sin embargo, las reacciones del ZnO con el resto de componentes de la formulación del EPDM no han sido estudiadas hasta el punto

de tener claro el papel de este material, por lo que se está investigando en este campo (Steudel & Steudel 2006).

1.4.4. Ácido esteárico

Los ácidos grasos, especialmente el ácido esteárico, son añadidos a la formulación del EPDM para solubilizar el Zn y facilitar las reacciones con los aceleradores de la vulcanización.

El ácido esteárico (nombre IUPAC ácido octadecanoico) forma con el ZnO, estearato de zinc hidrosoluble, liberando agua, todo ello antes de que ocurra el proceso de vulcanizado en la GMB.

1.4.5. Aceleradores de la vulcanización

Los aceleradores de la vulcanización son añadidos a la formulación del EPDM con el objeto de reducir el tiempo de vulcanización. Existen diferentes tipos de aceleradores todos compuestos de uno o dos átomos de azufre entre un par de grupos finales orgánicos.

La estructura común a todos los aceleradores de la vulcanización es $N = C - S$, siendo los más comunes los benzotiazoles, los benzotiazoles-sulfonamidas, las resinas de p-terc-butilfenol formaldehído y los ditiocarbamatos.

1.4.6. Catalizadores

Es necesario añadir catalizadores especiales para polimerizar los monómeros en estructuras poliméricas controladas. En las GMBs de EPDM, se han utilizado desde los años 60 la familia de catalizadores denominada de Ziegler-Natta para la polimerización de alfa-olefinas, ya que permiten la polimerización a temperatura y presión ambiental (Puig 2010). Las mejoras en los catalizadores y los procesos dieron como resultado el incremento de la productividad manteniendo la estructura del polímero.

Estos catalizadores se forman “in situ” por reacción de las sales de vanadio y haluros de alquilaluminio. Más recientemente, una nueva familia de catalizadores, denominadas metallocenos, fue desarrollada y utilizada en la producción comercial de elastómeros de etileno-propileno. La utilización de metallocenos permite la creación de polímeros de EPDM con características especiales, debido al mayor control que permiten los metallocenos de la reacción de polimerización (Puig 2010).

1.4.7. Aceites de procesamiento y aceites plastificantes

Los aceites son añadidos a la formulación del EPDM con el fin de mejorar su procesamiento durante el proceso de fabricación, ya que reducen la viscosidad del material en crudo.

Existen muchos tipos de aceites de procesamiento. Los aceites minerales que se componen de una cadena hidrocarbonada abierta saturada (alcanos), son designados por la industria del petróleo como

parafinas. Los aceites de cadenas hidrocarbonadas cerradas saturadas (cicloalcanos) son denominadas como aceites nafténicos o aromáticos.

Los aceites de procesado más utilizados actualmente, son los aceites parafinicos por tener una toxicidad más baja que el resto. Las parafinas poseen la fórmula general C_nH_{2n+2} y están constituidas por al menos 15 átomos de carbono hasta 40. Algunas investigaciones han basado sus estudios en la extracción de este tipo de aceites del EPDM para su posterior reciclaje (Pistor et al. 2010).

Además, los aceites hidrocarbonados pueden actuar como plastificantes, presentando mejores propiedades aquellos aceites que son poco volátiles. Estos aceites pueden degradarse a lo largo del tiempo, lo que ocasiona que no lubriquen de la forma adecuada (Paroli et al. 1991).

El proceso de degradación más común en los aceites de procesado es su oxidación (Noval et al. 2014a). El proceso de oxidación produce hidroperóxidos que, mediante una serie de reacciones en cadena, dan lugar a la formación de aldehídos, cetonas, ácidos y alcoholes. La polimerización de estos productos puede producir sustancias de alto peso molecular con tendencia a precipitar (Diaby et al. 2009).

1.4.8. Negro de carbono

La composición del negro de carbono consiste en: 90-94% de C, 0.1-8% de O y 0.2-1% de H. La estructura cristalográfica del negro de carbono es la del grafito. El mecanismo de interacción del negro de carbono con las macromoléculas es complejo pero desempeña dos funciones principales: la de carga y la de absorbente de luz UV.

Cuando actúa como carga consigue inmovilizar las macromoléculas decreciendo la amplitud de las vibraciones térmicas y disminuyendo la probabilidad de degradación. Además, en los cauchos amorfos el uso de negro de carbono se utiliza para conseguir resistencia a la tracción y módulo muy elevados (Brydson 1975).

Cuando actúa como absorbente de luz UV, el negro de carbono capta los radicales libres que se producen en la degradación de la GMB (Janowska & Rybiński 2008). Por este motivo, es uno de los aditivos más empleados en el campo de los polímeros.

Los aspectos más importantes a considerar con respecto a optimizar la función del negro de carbono son:

Tamaño de partícula.- Los tamaños de partícula de negro de carbono como aditivo para las poliolefinas se encuentran en un rango entre 25 y 75 nm. Para la misma cantidad de negro de carbono, la absorción disminuye con el incremento del tamaño de partícula puesto que decrece el área superficial.

Dispersión.- El aditivo debe estar repartido de una forma homogénea a lo largo de la lámina, pues de lo contrario pueden producirse fallos mecánicos (zonas de altas concentraciones) o ataques

por radiaciones solares (zonas de bajas concentraciones). La buena dispersión del aditivo se logra controlando ciertos parámetros en el proceso de fabricación de la GMB.

Agentes químicos residuales.- Durante el proceso de fabricación, una oxidación ocurre en la superficie del negro de carbono formando diferentes complejos de oxígeno que pueden actuar en cierta forma como antioxidantes. Por este motivo, es importante el estudio de compatibilidad entre el negro de carbono y los antioxidantes cuando se formula la GMB, ya que los efectos entre ambos deben ser sinérgicos y no antagónicos (Hsuan et al. 2008).

1.4.9. Cargas

Los aditivos utilizados como cargas mejoran la estabilidad dimensional de la lámina y añaden propiedades de protección contra el fuego.

Como se ha mencionado anteriormente, el negro de carbono puede actuar como carga y además, mejora las propiedades de protección contra el fuego.

Otro aditivo que aporta la estabilidad dimensional de la GMB de EPDM son las arcillas. Las arcillas están constituidas por agregados de silicatos de aluminio hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) procedentes de la descomposición de rocas que contienen feldespatos.

1.5. DEGRADACIÓN DEL EPDM UTILIZADO COMO GBR-P

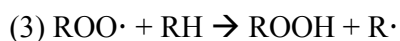
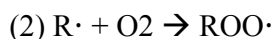
La degradación del EPDM ha sido estudiada por diversos autores, aunque prácticamente es inexistente la bibliografía del estudio del comportamiento a lo largo del tiempo de este material en su uso como GMB de impermeabilización en obras hidráulicas. La mayor parte de la bibliografía de la degradación a lo largo del tiempo de este material, pertenece al grupo de investigación de materiales orgánicos del CEDEX, especialmente el estudio de las características mecánicas a lo largo del tiempo de GMBs instaladas en embalses (Blanco et al. 2005, 2008a, 2008b, 2011a, 2012a). Por este motivo, los mecanismos de degradación considerados en este apartado harán referencia a la degradación del EPDM como material, aunque su campo de aplicación sea diferente.

Los principales estudios de la degradación del EPDM tienen su campo de aplicación en industria de la automoción (Delor-Jestin et al. 2000), y su utilización como aislante de líneas de alta tensión. En el campo de las GMBs, existen algunos estudios de envejecimiento para su aplicación en cubiertas (Paroli et al. 1991).

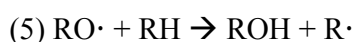
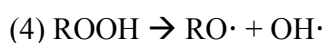
El principal mecanismo de degradación en el EPDM es la oxidación que dará lugar a alteraciones de los enlaces moleculares entre las cadenas poliméricas, y que puede conducir a la ruptura de las cadenas y a la eliminación de algunas moléculas. La degradación térmica en presencia de oxígeno se conoce como termo-oxidación y cuando la energía es aportada por la radiación UV se conoce como foto-oxidación.

En las ecuaciones de (1) a (6) observamos el mecanismo de degradación por oxidación de un polímero (Hsuan & Koerner 1998).

En las ecuaciones (1) a (3), el polímero reacciona con el oxígeno formando hidroperóxidos (ROOH). La reacción (1) necesitará la energía procedente de la temperatura o de las radiaciones UV para conseguir alterar el enlace molecular.



Cuando la descomposición de los hidroperóxidos alcanza un nivel crítico y también con ayuda de energía, se produce la descomposición de los mismos.



La fotólisis y la termólisis darán lugar a una gran cantidad de radicales libres del polímero ($\text{R}\cdot$), denominados radicales libres alquílicos que posteriormente, pueden originar entrecruzamientos o ruptura de las cadenas poliméricas (Hsuan & Koerner 1998). El alcohol formado en la ecuación (5), por oxidación conducirá a la formación de compuestos carbonílicos (aldehídos o cetonas) que a su vez, se oxidarán a ácidos carboxílicos y derivados.

La velocidad de la oxidación, en el caso del EPDM, dependerá de los dobles enlaces carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$), de la presencia de carbonos terciarios y de las impurezas que presente el material.

El EPDM que posee como dieno el ENB, es muy sensible a la oxidación aunque el contenido de este dieno sea inferior al 9%. El ENB es un dieno sensible para la vulcanización con azufre, como hemos explicado en el apartado anterior, sin embargo, es generalmente admitido que la oxidación (tanto la termo-oxidación como la foto-oxidación) empieza en el dieno de ENB y eventualmente, alcanza la cadena saturada etileno-propileno (Delor et al. 1998).

El proceso de envejecimiento del EPDM comienza con la ruptura de las cadenas de la molécula de EPDM produciendo radicales libres, bien sea por termólisis o por fotólisis. Sin embargo, sólo una parte de los dobles enlaces de la macromolécula se desplazará a la formación de grupos oxidados ($-\text{OOH}$, $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$) y la otra parte, serán destruidos por reacciones de saturación con los radicales libres (Delor et al. 1998). Este proceso es denominado post-entrecruzamiento o “post-crosslinking” y conduce a un aumento de la densidad de entrecruzamiento del terpolímero.

La oxidación y el entrecruzamiento en el EPDM, envuelven procesos radicálicos y pueden estar ocurriendo en el material de forma simultánea. Por ello, algunos autores sugieren que en el caso del EPDM, el proceso de post-entrecruzamiento es más rápido que la oxidación, es decir, estos

radicales libres tendrán mayor tendencia a atacar los dobles enlaces de la cadena de EPDM que a recombinarse con el oxígeno para formar hidroperóxidos (Figura III-2). Este resultado indicaría que la recombinación de radicales puede preceder la oxidación de la cadena (Baba et al. 1999).

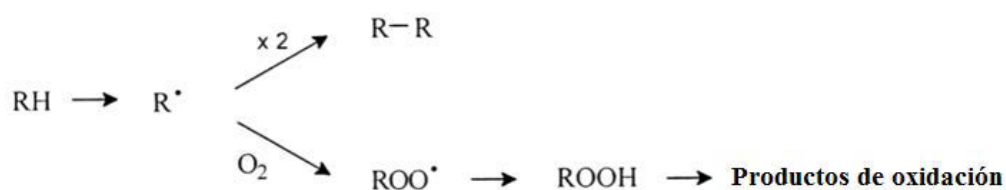


Figura III-2. Post-entrecruzamiento y oxidación del EPDM (Baba et al. 1999).

En la foto-oxidación, las rupturas de cadena resultan de reacciones fotoquímicas Norrish (tipo I y II) de las cetonas o de las rupturas de los radicales alquílicos que se forman por descomposición de los hidroperóxidos del EPDM (Baba et al. 1999).

Algunos autores asumen que la iniciación de la foto-oxidación se atribuye a impurezas cromóforas que dan lugar a hidroperóxidos que resultan del procesamiento del polímero (De Paoli 1988) y que, incluso en ausencia de oxígeno, se podría producir la fotólisis de las impurezas (Baba et al. 1999).

Cuando el oxígeno está presente, ocurre la reacción en cadena que se inicia por la descomposición de los hidroperóxidos, acelerándose el entrecruzamiento. Cuanto mayor sea el entrecruzamiento, menor cantidad de oxígeno penetra dentro de la matriz polimérica, con lo que decrecería la velocidad de oxidación. Por lo tanto, el proceso de “post-crosslinking” o post-entrecruzamiento puede ser considerado como un mecanismo de protección de una oxidación extendida. Como resultado de la reactividad intrínseca de este polímero, la oxidación sólo estará limitada a las capas externas de la GMB (Baba et al. 1999).

La principal diferencia entre la termólisis y la fotólisis será el mayor número de reacciones de entrecruzamiento o saturación que tienen lugar en el caso de la degradación por temperatura (Delor et al. 1998).

En el caso de la termo-oxidación, un indicador importante del grado de envejecimiento termo-oxidativo es la variación de la densidad de entrecruzamiento, antes y después del envejecimiento térmico (Ning et al. 2014).

Hay que tener en cuenta que en este apartado se ha tratado la degradación del terpolímero EPDM sin considerar los aditivos añadidos cuando se emplea este material en su uso como GMB de impermeabilización. Cada aditivo tendrá su propio proceso de degradación así como diferentes interacciones con el material y con otros aditivos.

1.6. VIDA ÚTIL DE LA GBR-P DE EPDM

Actualmente no existen muchos estudios que muestren la vida útil de GMBs de EPDM, y mucho menos en obras hidráulicas.

Scheirs (2009) manifestó que la vida estimada de una GMB de EPDM expuesta se encuentra entre los 25 y 40 años. Este autor considera que la vida de servicio de una GMB de EPDM es altamente dependiente de la calidad de las soldaduras.

Las GMBs de EPDM no disponen de métodos predictivos que permitan determinar su durabilidad. Podría tomarse como referencia del final de la vida útil, la reducción del 50% del valor inicial de una de las características de la GMB, como el alargamiento en rotura (Hsuan & Koerner 1998). Sin embargo, es posible que este criterio sea demasiado restrictivo teniendo en cuenta las formulaciones utilizadas actualmente. En este caso podría considerarse la reducción del 50% del valor inicial recomendado en el Manual de Balsas (MARM 2010) para las GMBs de EPDM.

Los valores mínimos recomendados en el Manual de Balsas (MARM 2010) para las GMBs de EPDM utilizadas en embalses son: 9 MPa como valor mínimo de resistencia a la tracción y 400% como valor mínimo de alargamiento en rotura. Según el último criterio establecido para considerar el final de la vida útil de una lámina de EPDM, ésta debería disminuir su valor de resistencia a la tracción a 4.5 MPa y el alargamiento en rotura a 200%.

Por este motivo, debe realizarse un seguimiento periódico a las GMBs de EPDM que permitan establecer parámetros de control con el fin de determinar el final de la vida útil de las GMBs, especialmente aquellas utilizadas en la impermeabilización de embalses.

2. POLI(CLORURO DE VINILO PLASTIFICADO)

2.1. HISTORIA DEL PVC COMO GBR-P

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es uno de los materiales termoplásticos más comunes debido a su bajo coste, durabilidad y versatilidad para diversas aplicaciones. Este producto polimérico ha sido ampliamente utilizado como GMB para la impermeabilización de cubiertas, presas, embalses, canales, así como en vertederos o en aplicaciones mineras (Giroud 1984; Cazzuffi 1998; Newman 2002; Stark et al. 2005; Koerner et al. 2008).

A nivel internacional, Koerner (2005) describía aplicaciones de GMBs de PVC en canales hechos en Canadá, Taiwan, Rusia y otros estados europeos en los años sesenta y setenta, si bien parecía que el material ya había comenzado a utilizarse en aplicaciones hidráulicas desde los años cuarenta.

Cazzuffi et al. (2013) citan la primera utilización de GMBs de PVC en la impermeabilización de presas en el año 1959, en la presa Contrada-Sabetta (Italia). ICOLD (1991) considera la primera utilización de GMBs de PVC en embalses en el año 1975, en el embalse de La Coche (Francia).

El uso de las GMBs de PVC en España comenzó en la década de los setenta, extendiéndose el uso de este material para su aplicación en embalses especialmente en la Comunidad Valenciana, Canarias y en el sudeste de España (Blanco et al. 1998).

Este termoplástico se introduce primeramente reforzado con hilos sintéticos, posteriormente como material homogéneo e incluso con fibra de vidrio. Blanco (2012) define tres factores principales que han influido en la introducción de las GMBs de PVC en España.

El primer factor es que las GBR-P de PVC no eran atacadas por el ozono atmosférico como el IIR ya que en la estructura del polímero solo hay enlaces “ σ ” que no son vulnerables a reactivos electrófilos como el ozono.

El segundo factor se debe a que a finales de los años setenta el extinto Instituto Nacional de Racionalización y Normalización del Trabajo (IRANOR), estamento oficial responsable de la normalización en España crea un grupo de trabajo dentro del Comité 53 de “Plásticos y Cauchos” para elaborar una norma de PVC-P de uso en la Edificación, la UNE 53358 (AENOR 1984). Después de esta norma, se redactaría la norma UNE 104423 (AENOR 1995) para balsas. En cambio, el caucho butilo no disponía de normativa para su aplicación, por lo que su utilización comenzó a reducirse a la vez que aumentaba la del PVC.

El tercer factor que ha influido en la introducción de las GMBs de PVC en España fue el Plan Hidrológico implantado en la década de los ochenta por la Comunidad Autónoma de Canarias, que tuvo por finalidad el máximo aprovechamiento del agua mediante la construcción de embalses de riego. Este Plan Hidrológico llevó consigo la creación de un organismo autónomo local denominado Balsas del Norte de Tenerife (BALNORTE). Este organismo actuó como gestor del agua de la zona norte de la isla de Tenerife.

El Plan Hidrológico planificó la construcción de diez balsas en la zona, de las cuales, sólo la de Aguamansa no se impermeabilizó con GMBs. Las otras nueve (Montaña de Taco, Buen Paso, La Florida, La Tabona, Los Llanos de Mesa, La Cruz Santa, Barranco de Benijos, San Antonio y Valle Molina) fueron impermeabilizadas con barreras geosintéticas poliméricas a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado procedentes de distintas casas comerciales (Blanco & Aguiar 1993; Amigó & Aguiar 1994; Aguiar & Blanco 1995; Blanco et al. 1995, 1996).

Estas balsas tuvieron diferentes comportamientos en obra por lo que fue necesario proceder a su reimpermeabilización al cabo de algunos años. En una primera fase, se procedió a la reimpermeabilización de los embalses de Buen Paso, San Antonio, La Tabona y La Cruz Santa y, en fechas posteriores, de las balsas de Valle Molina y Montaña de Taco. Las nuevas láminas fueron todas de la misma naturaleza, a excepción de la relativa a Buen Paso donde se empleó polietileno de alta densidad (PEAD) colocada sobre la lámina antigua de PVC.

2.2. PRODUCCIÓN DE LA GBR-P DE PVC

El moldeo del PVC plastificado para transformarlo en una GMB se realiza por calandrado en la mayor parte de los casos, o por extrusión. El método de calandrado comprende varios pasos detallados a continuación.

En primer lugar, se realiza un premezclado del polímero con los demás ingredientes, donde se incorporan a la resina de PVC todos los aditivos necesarios para su producción, como los plastificantes, absorbentes de luz UV, estabilizantes y cargas. Primero se mezclan los productos que son líquidos y a continuación se añade la resina y el resto de aditivos que son sólidos (en polvo). El resultado es una masa pulverulenta húmeda donde los productos en polvo han absorbido los aditivos líquidos.

La masa es transportada hasta un primer filtro y de ahí, a un mezclador (tromel) del que pasa a un embudo o bateadora que la hace llegar a una extrusora (entex) cuya temperatura, unos 220°C, funde la masa. En este estado es transportada al laminador donde la temperatura (190-200°C) y la presión de los cilindros consiguen homogeneizar la pasta.

De aquí se lleva al strainer que filtra el material y lo mantiene a temperaturas de aproximadamente 130°C a su entrada y 150°C a la salida para que llegue acondicionado a la calandra.

La calandra se compone de cuatro cilindros a diferentes temperaturas para tratar el material y transformarlo en una lámina con un espesor determinado. La temperatura es de unos 198° C en los dos primeros, 185° C en el tercero y entre 140-160° C el cuarto. Mediante diferentes dispositivos electrónicos, se controlan y ajustan la velocidad, la temperatura y el espesor de la GMB.

Una vez calandrada la lámina pasa a los estirajes, unos cilindros pequeños a unos 170°C que hacen llegar el material al cilindro de grabado, tras él, se encuentra el cilindro de despegue (cilindro con agua) y después tres grupos de cilindros refrigeradores, que son cilindros con agua fría a 7° C colocados en dos grupos, cilindros pequeños y cilindros grandes. Tras el primer grupo, se encuentra el sistema “measurex” que mide el espesor final de la lámina.

Finalmente, la GMB se enrolla, etiqueta y se procede a su almacenamiento.

En el caso de fabricar una GMB de PVC reforzada (Figura III-3), el refuerzo de poliéster debe introducirse entre dos láminas, mediante un proceso donde el calor y la presión son los parámetros determinantes para obtener un laminado perfecto entre las dos láminas y la malla de poliéster.

Si se realiza el moldeo por extrusión, la masa resultante de la mezcla de componentes se funde en la extrusora y el material fundido pasa a través de varias boquillas, equidistantes unas de otras, que lo depositan sobre un cilindro para así formar una lámina con el espesor deseado. El sistema de grabado, estirajes y enfriamiento de la lámina es similar al empleado tras el calandrado.

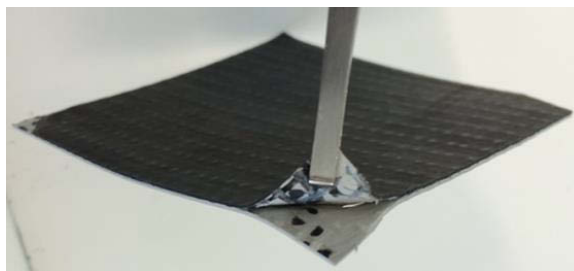


Figura III-3. Muestra de la GMB reforzada del embalse de Barranco de Benijos.

El refuerzo más utilizado en las GMBs de PVC es un tejido de hilos de poliéster (PET). Este tipo de refuerzo mejora las características mecánicas del material. Según Cazzuffi (2014), este tipo de refuerzos con PET mejora la resistencia al punzonamiento, reduce el tiempo de instalación y aumenta la estabilidad dimensional.

Los refuerzos de PET permiten que las GMBs de PVC alcancen valores de resistencia a la tracción comprendidos entre los 1000-1300 N/50 mm, e incluso, aquellos que presentan largas durabilidades llegan a superar los 2000 N/50 mm con valores de pérdida de plastificantes muy elevados (aproximadamente un 80%) (Blanco et al. 2013a).

Además de los refuerzos de poliéster, existen otro tipo de refuerzos utilizados en las GMBs de PVC como la fibra de vidrio. Este tipo de refuerzo aporta mucha estabilidad dimensional al material, si bien su uso es menos extendido y ha sido menos estudiada.

2.3. PROPIEDADES DE LA GBR-P DE PVC

El PVC es un material rígido, incoloro y de limitada estabilidad frente al calor. Por esta razón es preciso incorporarle aditivos que lo hagan útil como lámina.

Es un material difícilmente inflamable y autoextinguible. La presencia de cloro en grandes cantidades en el polímero le confiere buena resistencia a la llama.

Las GMBs de PVC presentan buena resistencia química y buena estabilidad en contacto con muchos agentes químicos, con resistencia a niveles de pH entre 2 y 10.

El parámetro de solubilidad del PVC es aproximadamente de $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$; este valor explica que sea resistente a los disolventes no polares que tengan un parámetro de solubilidad inferior. Se disuelve bien en ciclohexanona y tetrahidrofurano, sustancias que pueden ser utilizadas para la unión entre paños.

Gran adaptación al terreno y buena elasticidad, gran resistencia a la tracción y a la deformación. Este material también presenta buena resistencia al punzonamiento.

La capacidad de soldadura es excelente, permitiendo la realización de la soldadura de tipo dieléctrico, con disolventes o por calor.

2.4. ESTRUCTURA

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es el producto de la polimerización de las unidades monoméricas de cloruro de vinilo, $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ (Figura III-4). El cloruro de vinilo posee un doble enlace, “ σ ” y “ π ”. Durante la polimerización, se rompe el enlace “ π ” permitiendo la unión de moléculas similares y dando lugar a una larga cadena de PVC (Brydson 1975).

La presencia de cloro (Cl) en la estructura química de PVC origina fuertes atracciones polares entre dicho Cl y el hidrógeno, lo que proporciona al material de PVC valores elevados de dureza y rigidez (Brydson 1975).

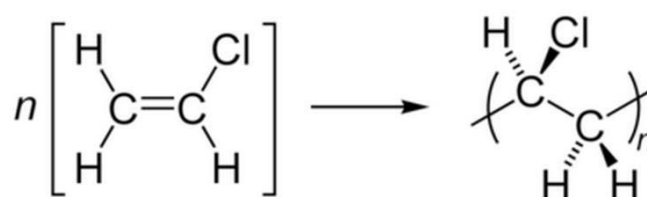


Figura III-4. Fórmula estructural del PVC.

Existen cuatro tipos de polimerización comercial del PVC: por vía radical, en bloque, suspensión y emulsión (Brydson 1975). Generalmente, la técnica empleada para la polimerización de las GMBs de PVC es la polimerización en suspensión (Giroud & Tisinger 1993).

Brydson (1975) indicó que el PVC preparado normalmente por procesos comerciales es esencialmente amorfo, aunque contenga una pequeña cantidad de cristalinidad (5% determinada por difracción de rayos X). Estudios posteriores realizados por RMN indican que el PVC convencional contiene aproximadamente un 55% de tacticidad, siendo el resto de la estructura atáctica.

El PVC es un polímero con gran versatilidad que acepta una amplia variedad de estabilizantes y plastificantes, que permiten cambiar las propiedades químicas del polímero, convirtiendo este material rígido en flexible (Nass & Heiberger 1986).

Según Hammond et al. (1993) la formulación típica de una GMB de PVC viene determinada por la presencia de la resina de PVC en un 60-65%, plastificantes en un 30-35% y entre 0-0.5% de otros aditivos tales como estabilizantes o cargas. Según Hsuan et al. (2008), actualmente las GMBs de PVC están compuestas por la resina de PVC en un 50-70%, plastificantes en un 25-35%, negro de carbono entre un 1-2% y otros aditivos entre un 2-5%. Además, estas GMBs pueden ser reforzadas mediante fibra de vidrio o hilos sintéticos.

Las GMBs de PVC están formuladas con un alto porcentaje de plastificantes debido a la flexibilidad que necesita el material en su aplicación en presas y embalses. Para convertir este material rígido en flexible debe procederse a una plastificación, proceso que puede realizarse por diferentes procedimientos, siendo el más común el uso de plastificantes.

2.4.1. Tipos de plastificación

El proceso de plastificación puede realizarse de dos formas diferentes: mediante plastificación interna o externa (Nass & Heiberger 1986; Wilson 1995).

En el proceso de plastificación interna, los plastificantes son incorporados al polímero mediante enlaces covalentes y llegan a formar parte de la cadena macromolecular (Nass & Heiberger 1986), por lo tanto no se encontrarán prácticamente afectados por el fenómeno de migración. La plastificación interna puede realizarse con productos de tipo polimérico y copolímeros, como el acetato de vinilo-etileno.

Sin embargo, el proceso de plastificación más común es la plastificación externa (Figura III-5), donde los plastificantes son absorbidos y adsorbidos en los poros del polímero de PVC (Stark et al. 2005). Las moléculas de plastificante se introducen entre las moléculas del polímero generando un volumen libre adicional con interacciones del tipo fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno (Sears & Darby 1982). Es en este caso, el fenómeno de migración bien sea al aire, a un líquido o a un sólido puede producirse, ya que no existen enlaces primarios que unan al plastificante con la cadena polimérica de PVC.

En el caso de las GMBs de PVC, el mayor proceso de degradación será precisamente la pérdida de estos plastificantes.

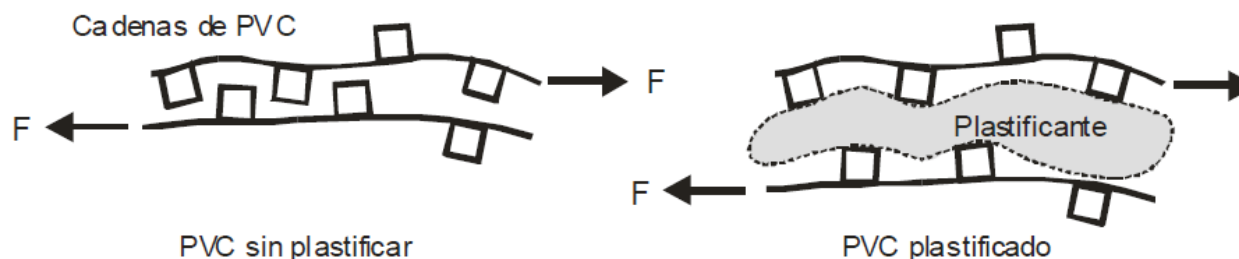


Figura III-5. Representación esquemática del proceso de plastificación en el PVC (Fenollar 2011).

2.4.2. Plastificantes

La adición de plastificantes en el PVC aumenta su flexibilidad y su procesabilidad, y disminuye la temperatura de transición vítrea (T_g) del material, temperatura a la cual el material se vuelve más frágil (Hammond et al. 1993; Kay et al. 2004). Así, la adición de plastificantes reduce la resistencia a la tracción y el módulo elástico pero incrementa el alargamiento a la rotura a temperatura ambiente (Stark et al. 2005).

El aumento en la concentración de plastificantes en la formulación, hace que se reduzca la T_g del material. En el rango de concentración de plastificantes en el que se encuentran las GMBs de PVC, entre un 30-35% en masa, la T_g puede llegar a alcanzar los $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kay et al. 2004) siendo la T_g del poli(cloruro de vinilo) de $81\text{-}98\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Koerner 1995).

Hitachi (1995) mostró en una de sus aplicaciones de análisis térmico de polímeros, las fluctuaciones en las medidas del punto de transición vítrea (T_g) realizadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de un PVC plastificado con ftalato de dioctilo (DOP) a diferentes concentraciones (0%, 10% y 20%). Los resultados obtenidos muestran en la Figura III-6 cómo la T_g disminuye de 76.0 °C con concentración de DOP al 0%, a 51.2 °C con una concentración del 10% y a 30.7 °C con un 20% de DOP.

En el mercado existen gran variedad de plastificantes que pueden ser utilizados en la formulación del PVC-P. Estos plastificantes deben presentar parámetros de solubilidad semejantes al polímero. Los plastificantes pueden ser clasificados según los cuatro grupos principales descritos en la Tabla III-3.

Los plastificantes poliméricos suelen proporcionar propiedades físicas mejores que los plastificantes monoméricos en términos de volatilidad, migración y resistencia a la intemperie (Stark et al. 2005). Sin embargo, suelen ser más caros y es necesario más tiempo y más energía en el proceso de plastificación, que generalmente es de tipo interno. Este tipo de plastificantes suelen utilizarse cuando se requiere gran resistencia de la GMB de PVC por estar en contacto con hidrocarburos, como aceites o grasas (Stark et al. 2005).

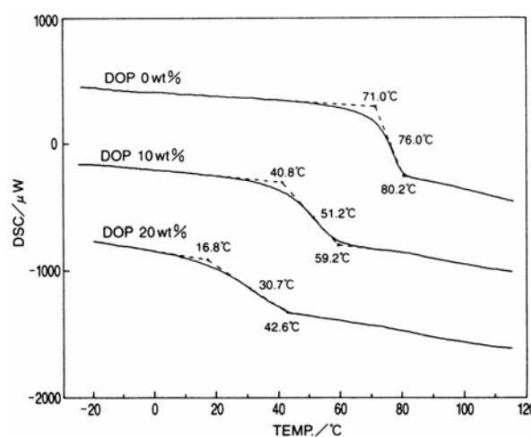


Figura III-6. Resultados de T_g de diferentes muestras de PVC plastificadas con DOP.

En el caso de las GMBs utilizadas en aplicaciones hidráulicas, la GMB se encontrará expuesta al aire y al agua, por lo que los plastificantes monoméricos son los más utilizados. Los plastificantes monoméricos de la Tabla III-3 son los ftalatos, fosfatos, diésteres alifáticos y trimelitatos. Los plastificantes monoméricos más ampliamente utilizados en las GMBs de PVC son los ftalatos, descritos a continuación con mayor detalle.

2.4.2.1. Los ftalatos

La introducción de los ftalatos como plastificantes comenzó a producirse en 1920, pero fue en 1933 cuando se consiguió la síntesis del ftalato de bis(2-etilhexilo), uno de los plastificantes más ampliamente utilizados, lo que ocasionó el rápido crecimiento de la industria del PVC (Graham 1973).

Tabla III-3. Clasificación de los plastificantes (García 2006).

Grupo de plastificante	Subgrupos	Ejemplos
Ftalatos	De cadena corta De uso general Lineales De cadena larga Heterogéneos	DBP, DIBP DOP, DINP, DNP Santizer 711, Alfol 610 DTDP, DUP DOTP, Hexaplas OPN
Fosfatos	Adipatos Azelatos Sebacatos Maleatos	DOA, BOA, DIBA, DIOA DOZ DNS, DIOS DOM
Diésteres Alifáticos	Triarilos Trialquilos Mezcla alquil-aril Halogenados alquílicos	TTP, TXP Santizer 414, Santizer 148 TCEP
Trimelitados		Reomol ATM
Poliméricos		Adipatos de polipropileno
Otros	Epoxi Parafinas cloradas Monoésteres Éteres glicólicos Citratos	Aceite de soja epoxidado Cerector Oleato de butilo Dietilenglicol TXIB

La compatibilidad de los ftalatos con el PVC viene regida, en gran parte, por los parámetros de solubilidad de los mismos en el polímero. Los plastificantes de ftalatos poseen parámetros de solubilidad que se encuentran entre el $8.4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ y el $11.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ (Graham 1973).

Los ftalatos son los ésteres dialquílicos o arílicos del ácido ftálico. La sustitución de los protones de los dos grupos carboxílicos por radicales orgánicos, conduce a la formación de los ftalatos (Figura III-7).

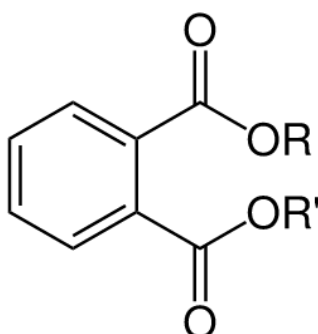


Figura III-7. Estructura química de los ftalatos.

Los ftalatos pueden clasificarse atendiendo a varios criterios, según la longitud de la cadena y según la ramificación de los mismos. Según la longitud de la cadena, se usan ftalatos de 4 a 11 o incluso 12 átomos de carbono. La mayor o menor ramificación de los ftalatos se puede evaluar

atendiendo al “índice de ramificación”, entendido como el porcentaje de átomos de carbono contenidos en el extremo de la cadena (Wilson 1995). De esta forma, mayor es el índice de ramificación, menor es la linealidad del plastificante. Los ftalatos más ampliamente utilizados, se encuentran representados en la Tabla III-4.

La toxicidad de los ftalatos hace que este tipo de plastificantes hayan sido restringidos en algunas aplicaciones tales como en juguetes o artículos de puericultura. Sin embargo, la posibilidad de que las GMBs de PVC contaminen el agua embalsada con ftalatos se encuentra minimizada por los enormes volúmenes de agua contenida, así como por la regeneración periódica de la misma (Crespo 2011). Asimismo, Crespo (2011) indica que la toxicidad de los ftalatos se reduce cuando el radical alquilo tiene 11 o más átomos de carbono.

2.4.3. Otros aditivos

Las GMBs de PVC pueden presentar en su formulación otros aditivos, aunque en muy pequeñas proporciones comparados con los plastificantes.

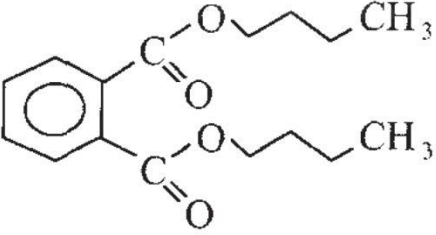
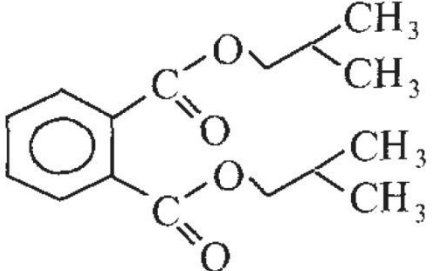
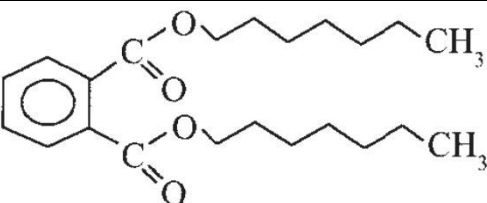
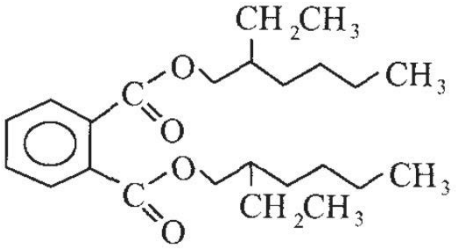
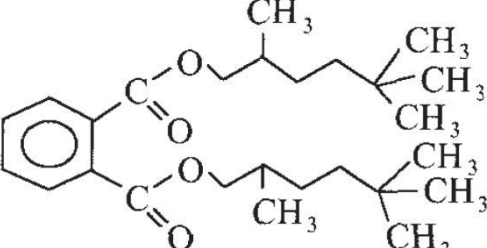
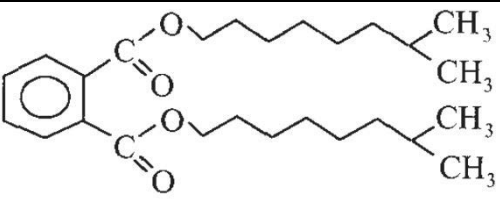
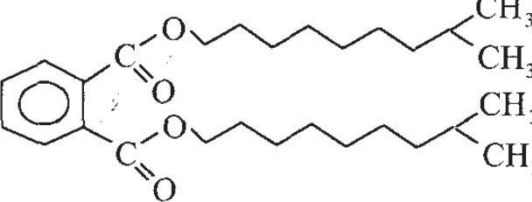
Las cargas se utilizan en los compuestos de PVC opacos con el fin de reducir costes aunque también pueden ser empleadas con fines técnicos. La carga más común añadida a las GMBs de PVC es el carbonato de calcio, aunque otras opciones son posibles, tales como: caolín (para mejorar las propiedades aislantes del PVC), talco, carbonato magnésico, baritas (sulfato de bario), sílices y silicatos (Brydson 1975).

Ciertos materiales conocidos como estabilizantes o estabilizadores, retrasan o reducen la reacción de degradación del PVC ocasionada por las elevadas temperaturas de procesado (150-200 °C) en operaciones estándar (Brydson 1975). La principal función de los estabilizantes será neutralizar el HCl que puede desprenderse de la molécula de PVC, tanto durante el procesado como durante su vida útil. Uno de los estabilizantes más comunes es el estearato de calcio aunque también existen estabilizantes de compuestos de plomo, otras sales metálicas de ácidos grasos (cadmio, bario, zinc), compuestos de estaño, entre otros (Brydson 1975).

Las GMBs usadas en los embalses descubiertos se encontrarán a la intemperie, por lo que suelen utilizarse en la formulación entre un 2-5% de negro de carbono (Hsuan et al. 2008) y/o absorbentes luz ultravioleta junto con ciertos antioxidantes.

Uno de los aditivos más comúnmente utilizados en la formulación de las GMBs es el dióxido de titanio (TiO₂). Este compuesto actúa como pigmento, proporcionando un color blanquecino a la lámina que consigue disminuir la temperatura superficial de la misma durante la insolación así como protege a la GMB de las radiaciones UV (Noval et al. 2014b).

Tabla III-4. Ftalatos más comunes (García 2006).

Abreviatura	Nombre	Estructura
DBP	Ftalato de dibutilo	
DIBP	Ftalato de diisobutilo	
DHP	Ftalato de diheptilo	
DEHP	Ftalato de bis(2-etilhexilo)	
DNP	Ftalato de di-3,5,5-trimetilhexilo	
DINP	Ftalato de diisononilo	
DIDP	Ftalato de diisodecilo	

2.5. DEGRADACIÓN DEL PVC UTILIZADO COMO GBR-P

2.5.1. Pérdida de plastificantes

La principal limitación en la utilización del PVC plastificado es la migración de sus plastificantes. El cálculo de pérdida de plastificantes en una GMB de PVC fue definido por Giroud (1995) mediante la Ecuación III-1.

Ecuación III-1. Ecuación de cálculo de pérdida de plastificantes (P_L).

$$P_L = \frac{C_{Po} - C_P}{C_{Po} (1 - C_P)} \times 100$$

Siendo:

- P_L = Pérdida de plastificantes (%)
- C_{Po} = Contenido inicial en plastificantes (%)
- C_P = Contenido en plastificantes (%)

La pérdida de los plastificantes vendrá determinada por tres procesos principales descritos de forma detallada en el trabajo de Stark et al. (2005): migración de los plastificantes al aire (a), a un líquido (b) y a un sólido (c).

a) *Migración de los plastificantes al aire*

Los plastificantes se encuentran en el interior de la macromolécula de PVC sin ningún tipo de enlace químico (plastificación externa). Por este motivo puede ocurrir el fenómeno de volatilización de las moléculas de plastificante, debido a dos procesos fundamentales: (1) difusión del plastificante del interior de la GMB a la superficie y (2) evaporación desde la superficie de la GMB (Wilson 1995). La cantidad de pérdida de plastificantes debida a la volatilización dependerá de la velocidad de difusión y de la presión de vapor de las moléculas de plastificante.

La velocidad de difusión se encuentra relacionada con la estructura molecular del plastificante y la permeabilidad de la GMB de PVC. Con respecto a la estructura molecular del plastificante, éste se puede caracterizar mediante su peso molecular y su linealidad.

Stark et al. (2005) describían que un PVC con mayor cantidad de plastificante presentaba una velocidad de difusión del mismo mayor que un PVC con menor contenido en plastificantes. Este hecho se explica porque, cuando la molécula de plastificante migra al aire, ocasiona que las moléculas del polímero tiendan a acercarse debido a las fuerzas de Van der Waals. De esta forma, aumenta la tortuosidad en el interior de la macromolécula provocando la disminución en la velocidad de difusión de los plastificantes que continúan formando parte de la GMB.

Papakonstantinou & Papaspyrides (1994) mostraron de forma experimental que existía una relación lineal entre la pérdida de los plastificantes debida a la difusión y la raíz cuadrada del tiempo de exposición. Por lo tanto, la velocidad de difusión disminuirá con el tiempo por el incremento de la tortuosidad en la macromolécula, llegando incluso a que el plastificante no migre de la macromolécula en un determinado momento, si bien la relación establecida por Papakonstantinou & Papaspyrides (1994) sólo es aplicable en el caso de la pérdida de plastificantes debido al proceso de difusión.

La velocidad de evaporación, parte del segundo proceso de la volatilización, es función de la presión de vapor en la superficie de la GMB de PVC según Stark et al. (2005), siendo la presión de vapor del plastificante un buen indicador de la velocidad de pérdida de los plastificantes en determinadas condiciones de servicio (Wilson 1995).

Algunos investigadores (Steppek & Daoust 1983; Giroud 1984; Wilson 1995) sugieren que incrementando el peso molecular del plastificante y/o decreciendo el grado de ramificaciones, se reduce la pérdida de plastificantes en el PVC debida a la volatilización.

La Tabla III-5 muestra una lista de los plastificantes más utilizados con su peso molecular, la pérdida de plastificantes por volatilización medida durante 24 h a 87 °C sobre carbón activo y la extracción por el agua medida durante 24 h a 50 °C. El contenido inicial de plastificantes en la GMB en ambos casos era del 40%.

Esta Tabla III-5 muestra que los plastificantes más resistentes a la volatilización tienen los pesos moleculares más elevados. Este hecho se debe a que las moléculas más grandes presentan una dificultad mayor a migrar por el proceso de difusión que se produce desde el interior de la lámina hasta la superficie, especialmente cuando se incrementa la tortuosidad en la macromolécula de PVC.

b) Extracción por un líquido o migración del plastificante a un líquido.

Stark et al. (2005) explican cómo el proceso de migración de los plastificantes a un líquido se puede clasificar en dos tipos atendiendo al tamaño molecular del líquido extractor.

Según Nass & Heiberger (1986), si el tamaño molecular del líquido extractor es suficientemente pequeño para penetrar dentro de la molécula de PVC mediante difusión, éste puede disolver los plastificantes en el interior y por el mismo proceso de difusión, migrar a la superficie del PVC. En este caso, los factores que controlarán el proceso serán la compatibilidad del líquido extractor, por una parte con el plastificante, y por otra, con el PVC.

Si el tamaño molecular del líquido extractor es demasiado grande, entonces no puede penetrar en el interior del material para disolver el plastificante sino que lo disuelve en la superficie de la lámina, como en el caso de los aceites parafínicos (Messadi et al. 1981). En este caso, el principal factor que afecta a la retención del plastificante es el propio coeficiente de difusión, que dependerá del peso molecular.

Tabla III-5. Propiedades de los plastificantes más comunes (Stepek & Daoust 1983).

Grupo	Plastificante	Peso molecular (g/mol)	Pérdida de plastificantes por volatilización (%)	Extracción por el agua (%)
Ftalatos	Ftalato de bencilbutilo (BBzP)	312	7.7	0.09
	Ftalato de metoxietilo	282	16.7	1.72
	Ftalato de dibutilo (DBP)	278	44.0	0.25
	Ftalato de butiloctilo (BOP)	334	9.5	0.04
	Ftalato de butilisodecilo (BDP)	363	11.5	0.08
	Ftalato de diisooctilo (DIOP)	391	4.3	0.03
	Ftalato de dicaprilo (DCP)	391	4.6	0.08
	Ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP)	390	4.5	0.01
	Ftalato de n-octil n-decilo (ODP)	418	3.5	0.03
	Ftalato de diisodecilo (DIDP)	446	1.8	0.02
Fosfatos	Fosfato de trifenilo	326	3.6	0.04
	Fosfato de cresildifenilo	337	1.0	0.03
	Fosfato de tricresilo (TCP)	368	1.13	0.02
	Fosfato 2-etilhexildifenilo	362	-	-
Ésteres polifuncionales de ácidos grasos	Adipato de diisobutilo (DIBA)	258	63.0	3.34
	Di-2-etilbutirato de tri(etilenglicol)	346	36.9	1.22
	Sebacato de dibutilo (DBS)	314	-	-
	Sebacato de dioctilo (DOS)	426	4.2	0.014
	Acetoxiestearato de butilo	398	5.4	0.55
Plastificantes Varios	Dibenzoato de dietilenglicol	314	5.5	0.28
	Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	286	23.7	2.83

c) *Migración de los plastificantes a un sólido*

La migración de los plastificantes del PVC hacia otros materiales poliméricos, es un fenómeno que puede llegar a alterar las características de ambos materiales. Los plastificantes del PVC pueden migrar hacia otro material si la resistencia existente en la interfase entre ambos materiales no es demasiado alta y si el plastificante es compatible con el material adyacente (Nass & Heiberger 1986; Papakonstantinou. & Papaspyrides 1994; Wilson 1995).

Blanco et al. (2006) demostraron la migración de plastificantes de una GMB de PVC a otra de la misma naturaleza en el embalse de San Antonio (Santa Cruz de Tenerife, España). En este embalse los plastificantes del babero de protección habían migrado a la GMB que protegía, observando en todas las orientaciones del embalse que el contenido en plastificantes no sólo no había disminuido en la lámina impermeabilizante, sino que había aumentado. El contenido inicial en plastificantes era del 30.8%, aumentando a los 8.5 años a un valor de 32.3% en la zona norte, 32.3% en la zona sur, 33.0% en la zona este y 32.6% en la zona oeste.

Blanco et al. (2013b) estudiaron la patología surgida en el embalse de Buen Paso (Santa Cruz de Tenerife, España) donde han aparecido numerosas grietas en la zona de coronación. En este

embalse, se realizó una reimpermeabilización con PEAD colocado sobre la GMB inicial de PVC. La GMB de PEAD ha acelerado su degradación debido a la migración de los plastificantes de la lámina de PVC a la lámina de PEAD, observándose de forma significativa el proceso de degradación de “Stress Cracking” (SC) o agrietamiento por esfuerzos que será explicado en el apartado de PEAD (Peggs et al. 2014).

Wilson (1995) concluye que el factor principal que afecta a la migración del plastificante hacia otro material es su estructura. También afirma que incrementando el peso molecular del plastificante así como disminuyendo la linealidad, se reduce el potencial de migración del plastificante a un sólido.

2.5.1.1. Factores que controlan la retención de los plastificantes

Los factores que controlan la retención de los plastificantes de la GMB de PVC pueden ser extrínsecos o intrínsecos al plastificante (Stark et al. 2005).

Los factores extrínsecos incluyen la influencia de la temperatura, el contacto con productos químicos, los microorganismos y las características del material de contacto, como el aire, el líquido o el sólido (Nass & Heiberger 1986; Giroud & Tisinger 1993; Wilson 1995).

Los factores intrínsecos se relacionan con las propiedades del plastificante. Suponiendo una buena compatibilidad entre el plastificante y la resina del PVC, Wilson (1995) estableció tres propiedades moleculares relevantes en la retención de los plastificantes: (1) peso molecular, (2) linealidad y (3) polaridad.

Dado que los ésteres utilizados normalmente como plastificantes se suelen considerar de igual polaridad, las propiedades a destacar serán: el peso molecular (a) y la linealidad (b).

a) Peso molecular del plastificante

La movilidad del plastificante es uno de los factores que más afectan a la difusión del mismo, relacionando esta movilidad con el peso molecular (Stark et al. 2005). De esta forma, cuanto más pequeño sea el peso molecular, mayor será la volatilidad y por ende, la difusión. Y al contrario, mayor peso molecular, menor migración. Sin embargo, los plastificantes que presentan un peso molecular mayor son más difíciles de procesar ya que se reduce la compatibilidad y la eficiencia en el proceso de fabricación. Por este motivo, debe de llegarse a un compromiso entre el aumento de la retención del plastificante en el polímero y la procesabilidad (Stark et al. 2005).

La Figura III-8 representa los datos de la Tabla III-5 de pérdida de plastificantes por volatilización frente al peso molecular del plastificante. Aunque existe cierta dispersión en los datos, la tendencia general es que la pérdida de plastificantes por volatilización decrece con el incremento del peso molecular. Cuando el peso molecular es superior a 400 g/mol, el valor medio de pérdida de plastificantes debida a la volatilización es de aproximadamente un 3%.

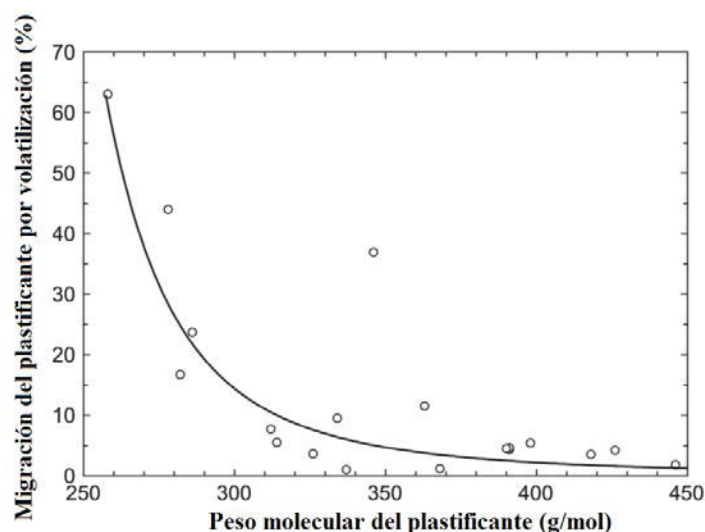


Figura III-8. Relación entre el peso molecular del plastificante y su pérdida por volatilización (Stark et al. 2005).

La Figura III-9 representa los datos de la Tabla III-5 de pérdida de plastificantes por extracción por el agua frente al peso molecular del plastificante. En este caso la migración no es tan dependiente del peso molecular como en el caso de la migración al aire o a un sólido, ya que, como se describió anteriormente, este tipo de migración depende de la naturaleza del medio líquido. En la Figura III-9 se observa como la migración es en general menor al 1% en valores de pérdida de plastificantes superiores a 300 g/mol de peso molecular.

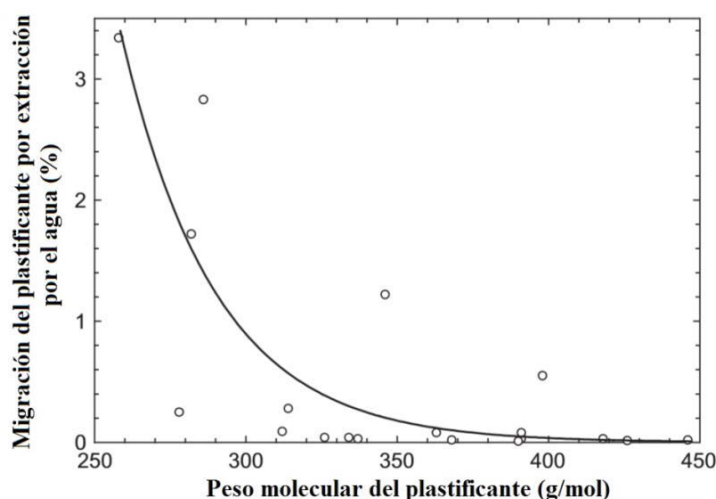


Figura III-9. Relación entre el peso molecular del plastificante y su pérdida por extracción por el agua (Stark et al. 2005).

La Figura III-10 representa los datos obtenidos por Wilson (1995) de pérdida de plastificantes por migración a una espuma de poliuretano. La velocidad de migración se midió durante 24 horas a 70 °C, siendo el contenido inicial de plastificantes del 50 ppc (partes por cien). En esta Figura III-10 se muestra cómo aumentando el peso molecular, decrece la migración al sólido. Para pesos moleculares superiores a los 400 g/mol, la velocidad de migración fue menor de 0.1 g/cm².

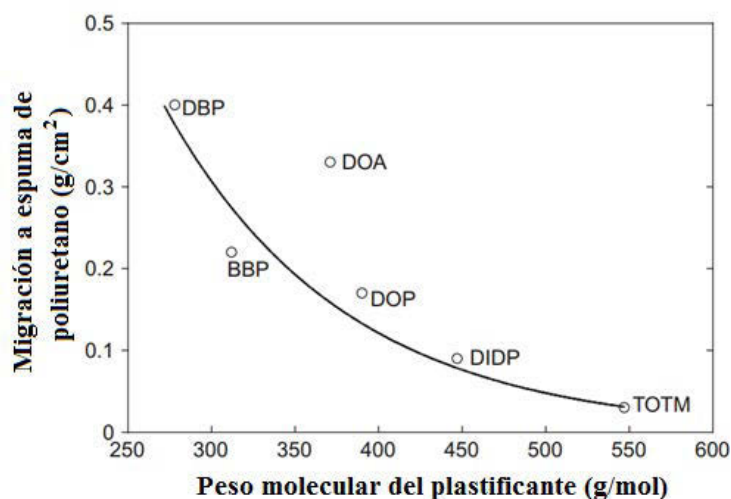


Figura III-10. Relación entre el peso molecular del plastificante y la migración a la espuma de poliuretano (Stark et al. 2005).

Stark et al. (2005) afirman que el incremento del peso molecular decrece la presión de vapor, y de la misma forma disminuye la migración potencial del plastificante hacia el aire, hacia un líquido o hacia un sólido. Por lo tanto, estos autores recomiendan un peso molecular medio superior a 400 g/mol para asegurar el buen comportamiento a largo plazo de una GMB.

b) Linealidad del plastificante

La linealidad o ramificación de un plastificante suele determinarse con el denominado “índice de ramificación”, entendido como el porcentaje de átomos de carbono contenidos en el extremo de la cadena (Wilson 1995). De esta forma, mayor es el índice de ramificación, menor es la linealidad del plastificante.

Giroud & Tisinger (1993) manifestaban que los ftalatos lineales no migraban tan fácilmente como los ramificados. Sin embargo, esta afirmación sólo es cierta si se considera la pérdida debida al proceso de volatilización (Wilson 1995). De la misma forma, Orem & Sears (1979) ya habían observado que los ftalatos lineales eran menos volátiles y por tanto, mejores para las aplicaciones en las que la GMB de PVC se encontraba expuesta. Además, los plastificantes lineales presentan una mejor durabilidad con respecto a las radiaciones UV debido a que son más estables fotoquímicamente.

Sin embargo, Wilson (1995) afirma que la migración hacia un líquido o un sólido, es menor en el caso de que el plastificante sea ramificado.

Por lo tanto, un mayor índice de ramificación de un plastificante resulta en un incremento de presión de vapor, que hace que se incremente la pérdida del plastificante por volatilización. Sin embargo, la ventaja de los plastificantes ramificados es que se retarda la migración del plastificante hacia un líquido o hacia un sólido Stark et al. (2005).

2.5.2. Deshidrocloración

Otro fenómeno de degradación de las GMBs de PVC es la denominada deshidrocloración. El fenómeno de deshidrocloración (Figura III-11) suele ocurrir debido a la termo-degradación y/o foto-degradación del PVC donde se produce la eliminación de ácido clorhídrico (HCl) (Castillo & Blanco 1991), lo cual genera dobles enlaces C=C conjugados de diferente longitud que causan la decoloración, el deterioro de propiedades mecánicas y la disminución de la resistencia química del material.

Para evitar este fenómeno, se añaden al PVC estabilizantes específicos, que consiguen minimizar la deshidrocloración tanto durante el procesado de la GMB como durante la vida útil de la misma. Si la formulación de la GMB es correcta, el mecanismo de degradación por deshidrocloración tiene una menor importancia comparado con la pérdida de plastificantes debida a la migración de los mismos.

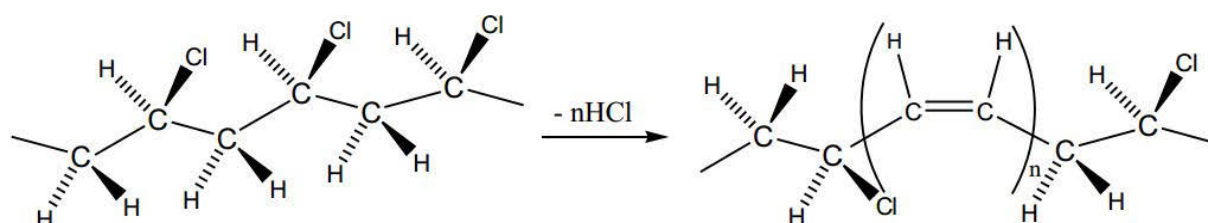


Figura III-11. Deshidrocloración del PVC (Sánchez & Chirinos 2014).

2.5.3. Oxidación

La GMB de PVC es susceptible de degradarse por el proceso de oxidación, tanto por termo-oxidación como por foto-oxidación. Este tipo de oxidación causa la decoloración de la misma, rotura de cadenas y en general, que el material se vuelva más frágil (Kay et al. 2004). Sin embargo, se añaden en la formulación ciertos estabilizantes, que previenen la excesiva degradación por oxidación debido a la temperatura así como el negro de carbono y/o absorbentes de luz UV, que protegen a la GMB tanto durante el procesado como durante su vida útil.

2.6. VIDA ÚTIL DE LA GBR-P DE PVC

Cazzuffi (2014) considera que la durabilidad de las GMBs de PVC estará determinada por factores intrínsecos y extrínsecos a las GMBs.

Con respecto a los factores intrínsecos a la GMB destacan la composición del PVC, la calidad de los aditivos añadidos a la formulación y sus proporciones.

Los aditivos más importantes añadidos a la formulación de la GMB de PVC, son los plastificantes. Por este motivo, el “PVC Geomembrane Institute” (2004) en su especificación PGI-1104 estableció que el peso molecular del plastificante utilizado en las GMBs de PVC, debía ser

considerado como un índice, siendo el mismo igual o superior a 400 g/mol, con el fin de asegurar la máxima retención del plastificante y una larga durabilidad de la GMB de PVC (Stark et al. 2005).

En el caso de que la formulación de la GMB contenga más de un tipo de plastificante, el método que se usará para determinar este valor será el peso molecular medio, utilizando la Ecuación III-2 establecida por Wilson (1995):

Ecuación III-2. Ecuación de cálculo de peso molecular medio de los plastificantes (P_M).

$$P_M = \frac{[(M_1 \times C_1) + (M_2 \times C_2) + \dots + (M_n \times C_n)]}{C_T}$$

Siendo:

- M_1, M_2, \dots, M_n = Pesos moleculares de cada uno de los plastificantes (g/mol).
- C_1, C_2, \dots, C_n = Contenido de los plastificantes (%).
- C_T = Contenido total de plastificantes (%).

Es necesario destacar que la determinación del peso molecular medio sólo es aplicable con los plastificantes más comunes que son compatibles mutuamente, así como son compatibles con la resina de PVC. De esta forma, este método podrá ser considerado para los plastificantes que sean compatibles y que se encuentren en un rango de peso molecular comprendido entre 300 g/mol y 500 g/mol.

Además, el “PVC Geomembrane Institute” descarta el uso de adipatos y plastificantes clorados secundarios para asegurar una buena retención del plastificante en la GMB de PVC (Stark et al. 2005).

Por lo tanto, para poder evaluar la vida útil de una GMB de PVC será necesario determinar el peso molecular medio de sus plastificantes y verificar que supera el valor de 400 g/mol. Además, será necesario realizar un seguimiento de la pérdida de los plastificantes a lo largo del tiempo, principal fenómeno de degradación de este tipo de GBR-P, y cómo esta pérdida de plastificantes afecta al resto de características del material. De esta forma, Blanco et al. (2013a) estudiaron cinco GMBs de PVC instaladas en España que habían superado el 80% de pérdida de plastificantes y que continuaban realizando su función de impermeabilización de forma correcta.

Es importante destacar que la normativa española de puesta en obra de GMBs de PVC UNE 104423 (AENOR 1995) para la impermeabilización de embalses, no especifica valores mínimos a cumplir en cuanto a contenido en plastificantes, si bien el fabricante debe de especificar su valor. En esta norma aparece reflejado textualmente “un mayor contenido inicial de plastificante no presupone mejor calidad de la lámina”. Tal y como se ha desarrollado a lo largo de este apartado, factores como el peso molecular o la linealidad de los plastificantes ejercen una mayor influencia en la pérdida de los mismos.

Según Cazzuffi (2014), un factor intrínseco a la GMB de gran importancia con respecto a la durabilidad de la misma, es el espesor. A mayor espesor de la GMB de PVC, mayor durabilidad. Sin embargo, GMBs de grandes espesores implican un mayor peso sobre la obra civil, lo que podría conducir a sobrecargas en la obra, altos costes y baja estabilidad.

Otro criterio a seguir para establecer el final de la vida útil de la GMB de PVC podría basarse en sus características mecánicas. El final de la vida útil podría definirse con la reducción/aumento del 50% del valor inicial de una de las características de la GMB, como las características de tracción (Hsuan & Koerner 1998), o bien la reducción/aumento del 50% del valor inicial recomendado en el Manual de Balsas (MARM 2010) para las GMBs de PVC reforzadas con un tejido de hilos sintéticos.

Los valores mínimos recomendados en el Manual de Balsas (MARM 2010) para las GMBs de PVC reforzadas utilizadas en embalses son: 1100 N/50 mm como valor mínimo de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima y 15% como valor mínimo de alargamiento en el punto de carga máxima. Según este último criterio, el final de la vida útil de una GMB de PVC reforzada con un tejido de hilos sintéticos se alcanzaría cuando los valores de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima se haya incrementado un 50% debido a una mayor rigidez del material a valores de 1800 N/50mm y el alargamiento en el punto de carga máxima se haya reducido a 7.5%.

Con respecto a los factores de durabilidad extrínsecos a la GMB establecidos por Cazzuffi (2014), podemos destacar las tensiones a las que se encontrará sometida la GMB y los agentes medioambientales, tales como: temperatura, radiación UV, agentes químicos, tiempo de exposición, entre otros.

Por este motivo, dada la gran cantidad de factores que intervienen en la durabilidad de una GMB de PVC, Cazzuffi (2014) destaca la importancia de realizar un seguimiento periódico a las GMBs de PVC ya instaladas en obras hidráulicas, con el fin de evaluar su degradación a lo largo del tiempo y tener la oportunidad de realizar las medidas correctoras necesarias.

3. POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

3.1. HISTORIA DEL PEAD COMO GBR-P

El polietileno es la poliolefina más sencilla utilizada en diferentes formas como GMB. La primera generación de GMBs de polietileno de alta densidad (PEAD) se emplearon en aplicaciones para vertederos debido a su alta resistencia al ataque de los lixiviados hace algo más de 30 años (Hsuan & Koerner 1998), por este motivo, se han hecho multitud de estudios con objeto de estimar la vida útil de este material tanto con el estudio de casos reales de envejecimiento de GMBs utilizadas en el ámbito de la impermeabilización (Sangam 2001; Rowe et al. 2003; Tarnowski & Baldauf 2006), como con estimaciones de laboratorio tras envejecimientos acelerados donde el material es sometido a diferentes condiciones (Islam 2009): de temperatura (Hsuan & Koerner

1998; Rowe & Islam 2009), diferentes medios (Sangam & Rowe 2002; Abdelaal et al. 2011), lixiviados (Rowe et al. 2008; Rowe et al. 2010), microorganismos, etc.

A nivel internacional en el ámbito de la impermeabilización, la Comisión Internacional de Grandes Presas (ICOLD 1991) data la primera presa impermeabilizada con PEAD en el año 1986 en Insalu (Nigeria). Los primeros embalses impermeabilizados con PEAD se realizaron en 1987 en Estados Unidos (“San Justo” y “Stillwater”).

Blanco y su equipo (2010a) hacen referencia al polietileno de baja densidad (PEBD) como la primera lámina sintética que se utilizó en España, incluso antes que el IIR. Hay que indicar que el PEBD se emplea enterrado o protegido y siempre con espesores muy bajos, por lo que debería hablarse de “film” o película más que de lámina. Un ejemplo de utilización de este material se puede encontrar en el embalse de “El Fraile” en el sur de la isla de Tenerife, con una vida útil superior a los treinta años.

El PEAD es un material utilizado ampliamente en la Ingeniería Civil en España desde hace más de dos décadas (Blanco et al. 2010a), siendo en la actualidad la GMB más utilizada. Los embalses más antiguos fueron construidos en la Comunidad Autónoma de Castilla y León, aunque pronto se extendió su uso por todo el territorio nacional.

Una de las balsas pioneras en la utilización del PEAD como sistema de impermeabilización, es la balsa de Plá de Sant Jordi, ubicada en Palma de Mallorca. Esta balsa se construyó en el año 1989 y almacena agua depurada para regadío. Cuando la GMB llevaba casi veinte años instalada, todavía conseguía satisfacer los requerimientos mínimos exigibles a una lámina original (Blanco et al. 2010b, 2011b).

En el año 1991, Balsas de Tenerife (BALTEN) construiría las dos primeras estructuras de este material en el sur de la isla, los embalses de San Isidro y Valle de San Lorenzo (Blanco 2010b).

La razón por la cual el uso de este material como GMB se ha extendido tan rápidamente, radica principalmente en dos hechos (Blanco et al. 2012b). El primero es de tipo económico, ya que existen muchos fabricantes de este tipo de GMBs que ha ocasionado una caída de los precios en comparación con otro tipo de GMBs. El segundo factor, es que el PEAD es una poliolefina muy estable, inerte químicamente y de larga durabilidad (Koerner 1999). Como poliolefina presenta en sus cadenas enlaces tipo “ σ ” exclusivamente, es decir, uniones muy fuertes entre los átomos que la constituyen, lo que hace la durabilidad de la GMB sea elevada.

La utilización de este material como parte del sistema impermeabilizante de muchos embalses para riego o reserva de agua en España se ha visto favorecida por la creación de normativa de puesta en obra de láminas de polietileno, la norma UNE 104427 (AENOR 2010).

3.2. PRODUCCIÓN DE LA GBR-P DE PEAD

Las GMBs de PEAD se fabrican mediante el proceso de extrusión y calandrado. Para ello se introduce la resina y los aditivos, en el interior de una tolva de alimentación de la extrusora. Para la fabricación de las GMBs de PEAD, muchas extrusoras tienen unas dimensiones de 200 mm de diámetro y 9 m de largo. En la extrusora, una vez que los componentes son introducidos en la tolva, son transportados a lo largo del interior del cilindro gracias al tornillo sin fin. Se diferenciará la sección de alimentación, de compresión y la dosificadora, para llegar a la placa rompedora y finalmente al dado o cabezal. El dado puede ser de diferentes tipos, lo que determinará la anchura de la lámina final. Un ejemplo de extrusora puede verse en la Figura III-12 (Daniel & Koerner 1993).

Posteriormente, la GMB pasará a la calandra donde los rodillos se encuentran a diferente temperatura. Controlando las temperaturas de los rodillos, la velocidad y la separación entre estos, se consigue el espesor deseado.

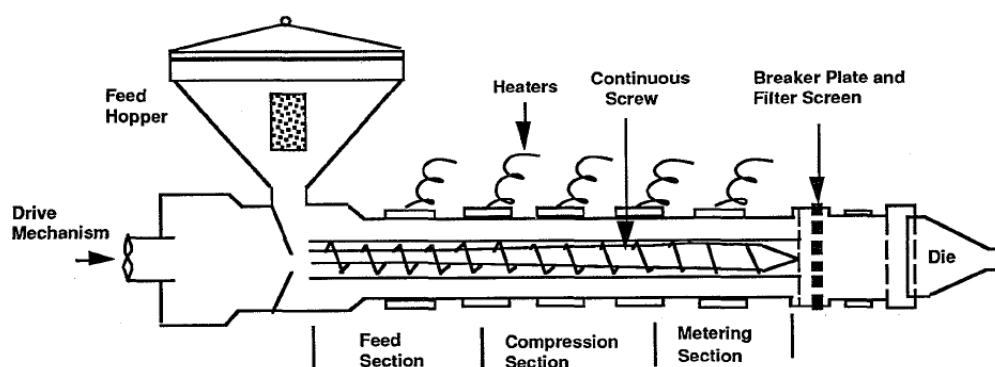


Figura III-12. Sección de extrusora para GMBs de PEAD (Daniel & Koerner 1993).

3.3. PROPIEDADES DE LA GBR-P DE PEAD

El polietileno se puede clasificar en diferentes categorías basándose en sus propiedades físicas y mecánicas. Las propiedades mecánicas dependerán de variables como la extensión y tipo de ramificación, la estructura cristalina y el peso molecular. Con respecto a sus propiedades físicas, la forma más habitual de clasificación se realiza atendiendo a la densidad:

Polietileno de baja densidad (PEBD), $0.925-0.910 \text{ g/cm}^3$.- Es aquel que presenta un número elevado de ramificaciones y por ello, baja cristalinidad.

Polietileno lineal de baja densidad (PELBD) $0.925-0.919 \text{ g/cm}^3$.- El que presenta una ramificación no tan elevada como el PEBD y se diferencia del anterior en la presencia de α -olefinas en su macromolécula.

Polietileno de alta densidad (PEAD) mayor que 0.940 g/cm^3 .- Es un material que apenas tiene ramificaciones en su cadena principal y por ello presenta un alto grado de cristalinidad. Es un

material que presenta un punto de fluencia bien definido, y sus características mecánicas deben referirse tanto a dicho punto de fluencia como al punto de rotura.

Polietileno de media densidad (PEMD) 0.940-0.926 g/cm³.- Es un polietileno ramificado que tiene una densidad algo más pequeña que el polietileno de alta densidad.

Polietileno de muy baja densidad (PEMBD) <0.925 g/cm³.- En realidad puede considerarse como una especialización del PELBD en el que se incrementan las cadenas cortas y el número de ramificaciones, por ello es un material no cristalino. Se emplea en obras donde el estado de los soportes no es el idóneo para la impermeabilización. Es uno de los materiales de mejor comportamiento desde el punto de vista del punzonamiento estático. Es susceptible de llevar refuerzo.

En este trabajo trataremos únicamente el PEAD y aunque todas las referencias en el ámbito de la impermeabilización hablan de “alta densidad”, el término no es del todo correcto puesto que las láminas que se están utilizando o son copolímeros o bien polietilenos de densidades inferiores (entre 0.932 y 0.940 g/cm³) que con la incorporación del negro de carbono, alcanzan la densidad requerida (valores entre 0.941 y 0.950 g/cm³) (Hsuan & Koerner 1998; Barroso & Ibáñez 2002; Rowe & Sangam 2002; Koerner et al. 2007; Blanco et al. 2008b).

Las propiedades físicas y mecánicas del PE se encuentran altamente relacionadas con la densidad del mismo (Figura III-13), por esta razón, la elección de la GMB será altamente dependiente de su futura aplicación. Así, con el aumento de la densidad del PE se mejoran propiedades como la dureza, la resistencia a la tracción y la resistencia química y empeoran otras, como la flexibilidad, la resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales (“stress cracking Resistance”), la permeabilidad, su puesta en obra y la unión entre paños.

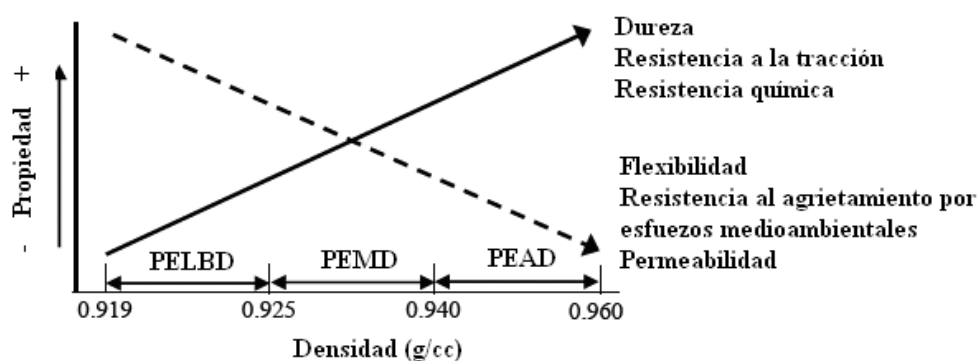


Figura III-13. Relaciones generales entre la densidad del PE y las propiedades del material (Hsuan et al. 2008).

3.4. ESTRUCTURA DE LA GBR-P DE PEAD

En general, una GMB de PE posee un 96-97.5% de resina de polietileno, 2-3% de negro de carbono y 0.5-1.0% de otros aditivos, como antioxidantes y estabilizantes (Hsuan & Koerner 1998).

La resina utilizada es básicamente un copolímero lineal polimerizado a baja presión con la catálisis adecuada, usando etileno y una α -olefina como comonomero (Hsuan & Koerner 1995). La cantidad de α -olefina tendrá un efecto directo en la densidad de la resina, así una gran cantidad de la misma da lugar un PEBD.

Por lo tanto, la estructura del PE consiste en una progresión monótona de átomos de carbono con hidrógeno unidos (Figura III-14) y no contiene en la cadena carbonos terciarios, lo que dificulta la oxidación. Sin embargo, es posible que esa cadena pueda tener algún carbono terciario procedente de procesos secundarios de polimerización (homopolímero) o por la incorporación de otro monómero, casos del n-buteno, n-hexeno o n-octeno, formando un copolímero (Koerner 1999). Esto explica por qué se añaden antioxidantes a la formulación de la GMB y otros aditivos que alargan su vida útil, como los absorbentes de luz UV.

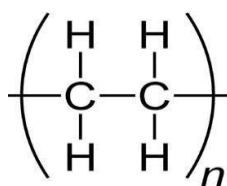


Figura III-14. Fórmula del PE.

3.4.1. Negro de carbono

El negro de carbono es el absorbente de luz UV más utilizado como aditivo en el campo de los polímeros. Este aditivo absorbe la radiación UV y disipa la energía absorbida en forma de calor, su coste es relativamente bajo y se incorpora a la resina de PEAD en una proporción comprendida entre el 2% y el 3%. Una cantidad inferior sería insuficiente para evitar la degradación causada por las radiaciones solares y proporciones mayores conllevarían la pérdida de propiedades mecánicas, puesto que se sustituyen sustancias muy nobles como las resinas por productos poco nobles como las cargas, sin incrementar de forma sustancial la resistencia a la radiación UV.

3.4.2. Antioxidantes (AO)

Los antioxidantes son introducidos en la formulación del PEAD con el fin de evitar la posible oxidación durante del proceso de extrusión y aquella que ocurre en la vida útil de la GMB una vez puesta en servicio. Existen muchos tipos de antioxidantes que se comportan de forma diferente, por lo que suelen añadirse mezclas de los mismos. Cabe destacar que, a pesar de que la cantidad de antioxidantes en la formulación final es relativamente pequeña (0.5%), su presencia es vital para el buen funcionamiento de la lámina.

Uno de los estudios más exhaustivos de la acción de los antioxidantes y cómo se agotan a lo largo del tiempo fue hecho por Hsuan & Koerner (1998). Este estudio será el que se explicará a continuación junto con aportaciones puntuales de otros autores.

La secuencia de oxidación que ocurre en las GMBs de PEAD se corresponde con dos ciclos A y B interconectados que pueden observarse en la Figura III-15.

Las reacciones en cadena que se producirán en los ciclos A y B de la Figura III-15, son similares a las descritas en el punto 1.5 de degradación causada por la oxidación en el EPDM.

En ambos ciclos aparecen cuatro puntos designados por (a), (b), (c) y (d). Si alguno de estos puntos de enlace se rompe se consigue retardar el proceso de oxidación del polímero e incluso, si se rompen los cuatro, se detiene la oxidación. Éste es el objetivo de la adición de los antioxidantes, la ruptura de estos puntos para evitar la oxidación. Las especies moleculares que actuarán en cada uno de estos puntos son diferentes, por eso se utilizarán diferentes tipos de antioxidantes en función del punto del ciclo que se quiera romper. Básicamente, existen dos tipos de antioxidantes dependiendo de la función que desempeñan dentro de estos ciclos de oxidación: los primarios y los secundarios.

Los antioxidantes primarios actúan atrapando o desactivando los radicales libres formados en la oxidación, y rompen las reacciones en los puntos (a), (b) y (d). Los antioxidantes que interceptan las reacciones en los puntos (b) y (d) actúan donando un electrón y los electrones reaccionan con los radicales libres $\text{ROO}\cdot$, $\text{RO}\cdot$ y $\cdot\text{OH}$, convirtiéndolos en ROOH , ROH y H_2O respectivamente. Los antioxidantes que rompen la reacción en el punto (a) son aceptores de electrones y convierten los radicales libres alquílicos ($\text{R}\cdot$) en una cadena estable polimérica. Los antioxidantes primarios más comunes son los fenoles y las aminas impedidas estéricamente.

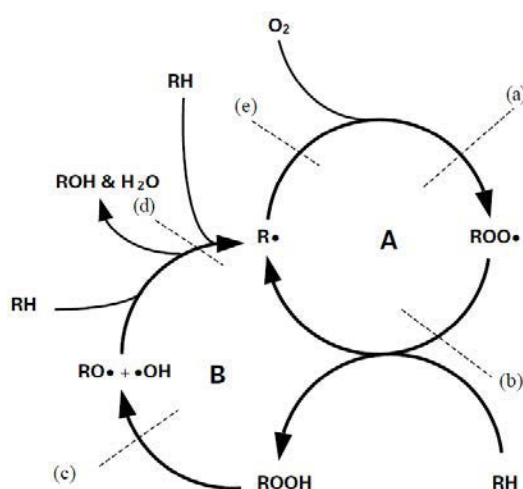


Figura III-15. Ciclos de oxidación del Polietileno (Grassie & Scott 1985).
(a), (b), (c) y (d) → Acción de los antioxidantes

Por otra parte, los antioxidantes secundarios actúan descomponiendo los hidróperóxidos (ROOH) evitando que se formen radicales libres. El punto de actuación en la reacción es el (c) y el producto de la misma es un alcohol (ROH). Los antioxidantes secundarios más comunes son los fosfitos, los compuestos de azufre (tiosinérgicos) y algunas aminas impedidas estéricamente.

Además de la clasificación de los antioxidantes en primarios y secundarios, se pueden clasificar en cuatro tipos atendiendo a su naturaleza química, de esta forma podemos diferenciar los cuatro tipos descritos en la Tabla III-6.

Para asegurar la durabilidad de una GMB, el fabricante debe utilizar dos o más tipos de antioxidantes, siendo al menos uno de tipo primario y otro secundario.

En la selección de los antioxidantes debe considerarse otro aspecto, la temperatura a la cual es efectivo cada tipo de antioxidante. El paquete de antioxidantes añadido a la formulación de la GMB debe protegerla durante las altas temperaturas del proceso de extrusión así como a temperaturas más bajas, relacionadas con su vida de servicio.

Los cuatro tipos de antioxidantes citados en la Tabla III-6 poseen un rango efectivo de temperaturas que son mostrados en la Figura III-16. Esta figura muestra que los fosfitos tienen una temperatura efectiva por encima de 150 °C, por eso son considerados como estabilizadores del procesado. En cambio, los fenoles, tiosinérgicos y las aminas, son añadidos a la formulación para proporcionar la protección a bajas temperaturas. Los fenoles tienen un rango de temperatura efectiva muy amplio. Sin embargo, los fenoles son sólo antioxidantes primarios y no actúan sobre el ciclo B por lo que la GMB necesitará otro tipo de antioxidante secundario para asegurar su durabilidad.

Tabla III-6. Tipos de antioxidantes (adaptación Hsuan & Koerner 1998).

Naturaleza química	Ejemplos de productos comerciales
(a) Antioxidantes primarios	
Fenoles Aminas impedidas estéricamente (HALS*)	Irganox® 1076, Irganox® 1010 Santnox® R Santowhite Crystals® Varios tipos de Tinuvin®, Chimassorb®
(b) Antioxidantes secundarios	
Fosfitos orgánicos Compuestos de azufre (Tiosinérgicos) Aminas impedidas estéricamente (HALS*)	Irgafos® 168 Alkanox® P-24 Lowinox Tiodipropionato de dilaurilo (DLTDP). Lowinox Tiodipropionato de diestearilo (DSTDP) Varios tipos de Tinuvin®, Chimassorb®
*HALS = Hindered Amines Light Stabilizer	

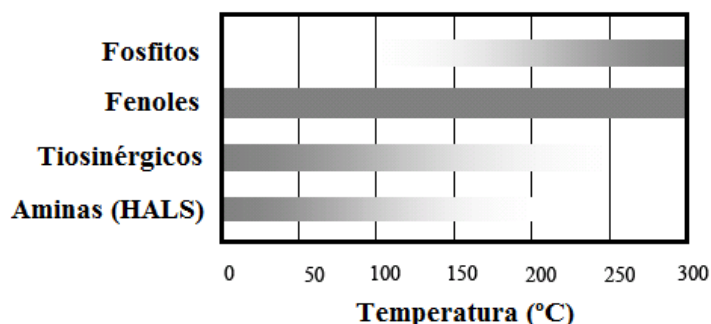


Figura III-16. Rango efectivo de temperatura de las cuatro familias de antioxidantes (adaptación Hsuan & Koerner 1998).

Las estructuras químicas de estos antioxidantes pueden ser más o menos complejas dependiendo de la naturaleza química y de su rango de temperatura. Algunos ejemplos de estructuras químicas de antioxidantes comerciales de tipo fenólico, fosfitos y aminas se encuentran representados en la Figura III-17 y la Figura III-18.

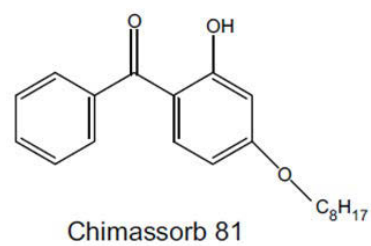
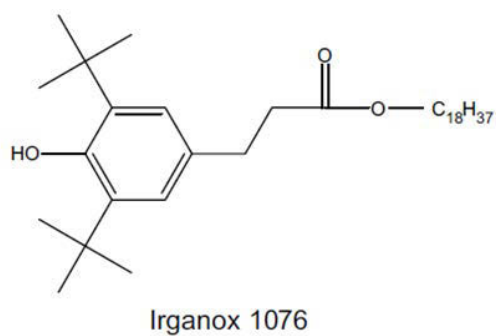
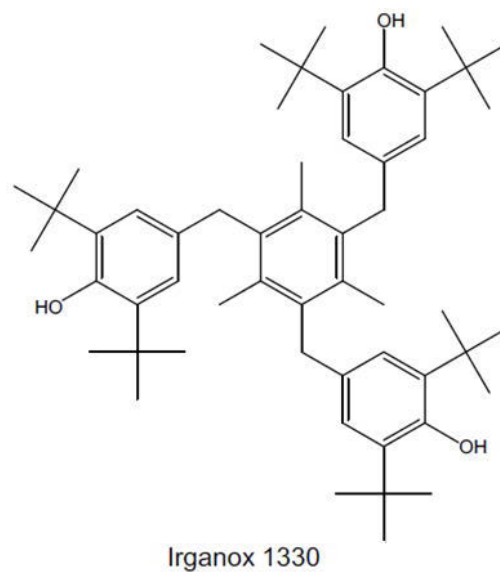
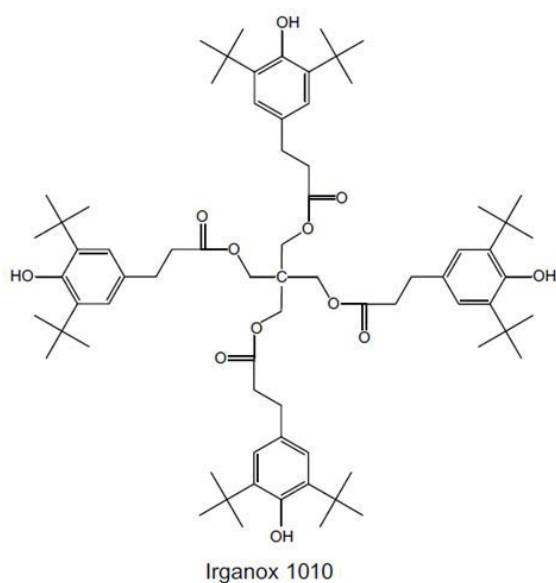
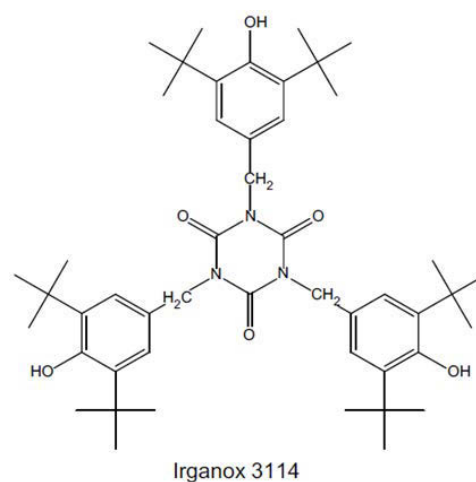
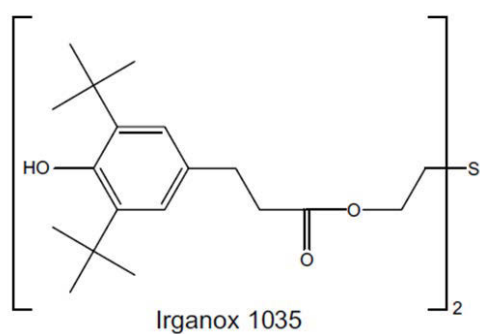
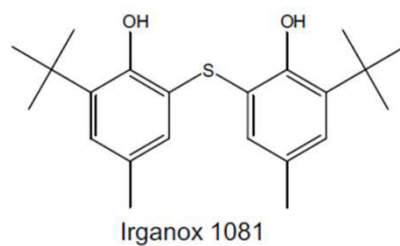
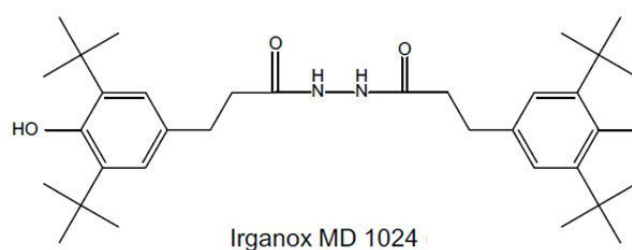


Figura III-17. Estructuras químicas de algunos antioxidantes (Himmelsbach et al. 2009)

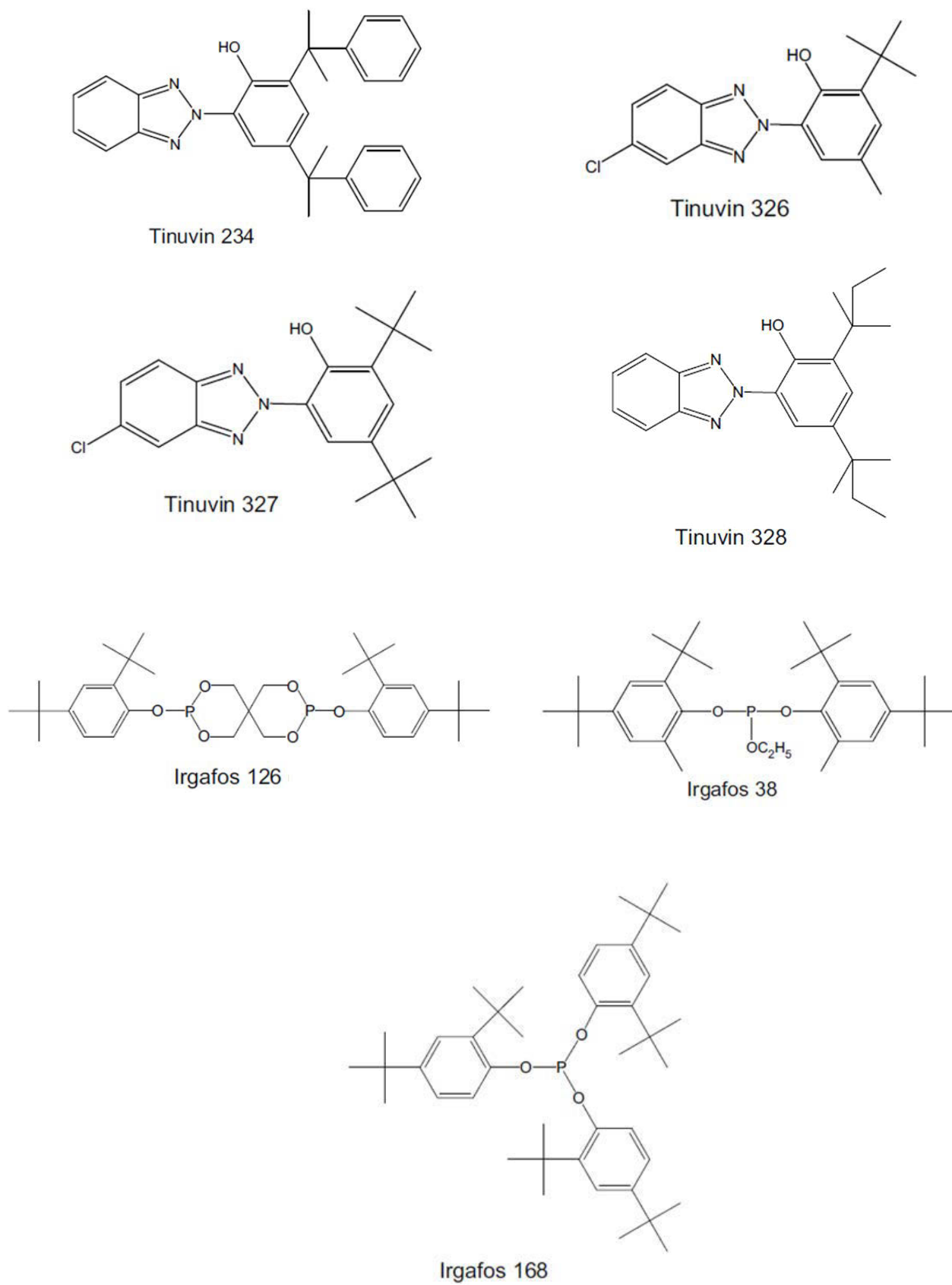


Figura III-18. Estructuras químicas de algunos antioxidantes (continuación) (Himmelsbach et al. 2009)

3.5. DEGRADACIÓN DEL PEAD UTILIZADO COMO GBR-P

Como cualquier material macromolecular, la GMB de PEAD sufrirá un envejecimiento debido a procesos físicos y químicos (Hsuan & Koerner 1998).

3.5.1. Degradación física o envejecimiento físico

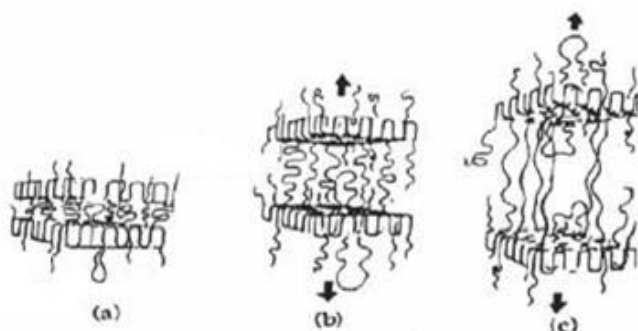
En el envejecimiento físico el material intenta establecer el equilibrio que ha perdido durante el proceso de fabricación. Por lo tanto, no se rompen enlaces covalentes y en el caso del PEAD, por tratarse de un polímero semicristalino, hay un incremento de la cristalinidad (Rowe & Sangam 2002).

3.5.1.1. Agrietamiento por esfuerzos medioambientales

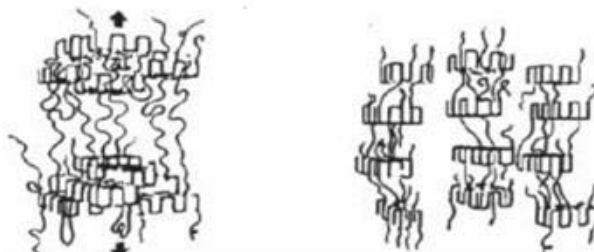
El agrietamiento producido por esfuerzos se define en la norma EN 14576 (AENOR, 2006) como: “un agrietamiento interno o externo del material resultante de esfuerzos de tracción inferiores a la resistencia mecánica a corto plazo del material”.

Se pueden distinguir dos tipos de agrietamientos por esfuerzos representados en la Figura III-19 (Lustiger 1985):

- Esfuerzos débiles, donde la ruptura es de tipo frágil en la zona amorfa.
- Esfuerzos fuertes, donde la ruptura es de tipo dúctil hasta que las macromoléculas de la fase cristalina se separan en pequeños segmentos.



Agrietamiento debido a esfuerzos débiles a nivel molecular. Ruptura de tipo frágil.



Agrietamiento debido a esfuerzos fuertes a nivel molecular. Ruptura de tipo dúctil.

Figura III-19. Tipos de agrietamientos por esfuerzos (Lustiger 1985).

Según Peggs & Carlson (1989), existen tres fases en el desarrollo de la grietas (Figura III-20). En un principio, la grieta se inicia debido a un defecto sobre la superficie, se abre cuando se aplica una tensión y, por último, se propaga en la GMB. En la mayoría de los casos, esta propagación va acompañada de otros agrietamientos. De esta forma, el fallo conocido como “stress cracking” (SC) se asocia con defectos o imperfecciones, que pueden ser de diferentes tipos y formas, y se asocian a ralladuras, parches, zonas de soldadura, entre otros. En el caso de que la GMB se encuentre en contacto con un agente químico el fenómeno es denominado “environmental stress cracking” o agrietamiento por esfuerzos medioambientales.

La estructura molecular del polímero controlará la susceptibilidad a sufrir el fenómeno de SC. El PEAD estará formado por una zona cristalina, con lamelas bien definidas, y una zona amorfa, que posee algunas cadenas que actúan como moléculas conectoras entre la fase cristalina y la fase amorfa. Así, Rowe & Sangam (2002) afirman que el número de moléculas conectoras que abundan en la fase amorfa controlan el comportamiento de SC, a menor cantidad de moléculas conectoras, mayor susceptibilidad del material de sufrir este fenómeno de degradación. Los polímeros como el PEAD con alto grado de cristalinidad, poseen menos moléculas conectoras que los polímeros con bajo grado de cristalinidad, como el PEBD, de ahí que sean más propensos a degradarse mediante este mecanismo.

Otros factores que indican Rowe & Sangam (2002) son el peso molecular y el contenido en comonomeros. Altos pesos moleculares se corresponden con cadenas más largas que dan lugar a un mayor número de moléculas conectoras. De la misma forma, un alto contenido en comonomeros proporciona una resistencia mejor al SC.

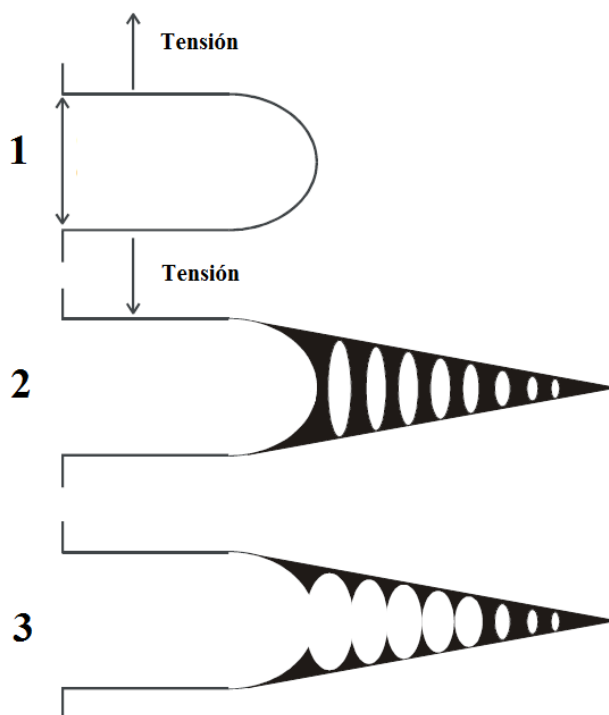


Figura III-20. Propagación de la grieta en el PEAD
(adaptación de Kay et al. 2004).

3.5.1.2. *Pérdida de los antioxidantes*

Rowe et al. (2009) consideran una de las principales etapas de la durabilidad del PEAD el tiempo que tarda en perder los antioxidantes (AO). Rowe y su equipo (2009) junto con Hsuan & Koerner (1998) determinan que el proceso de pérdida de AO se puede descomponer en dos fases:

- Difusión del AO hacia la superficie de la GMB en función del gradiente de concentración.
- Extracción del AO, que puede ser hacia un medio líquido (en el caso de un embalse, el agua) o mediante evaporación cuando la GMB se encuentra en un medio gaseoso (el aire).

Por lo tanto, la cinética de pérdida de AO estará controlada por la cinética de difusión de la molécula en el polímero desde el interior hacia la superficie y por la cinética de extracción hacia el agua y/o el aire.

En este trabajo no se tratarán las cinéticas de pérdida de AO, puesto que no es el objeto del mismo. Únicamente señalar que los factores que influirán a la pérdida de estos AO según Haider & Karlsson (2001) son:

a) *La naturaleza del AO*

Los AO más comúnmente utilizados en la formulación del PEAD han sido descritos en el apartado anterior. Estos AO son especies polares mientras que el PEAD es apolar, por lo que la solubilidad de los AO en la matriz polimérica es débil. Normalmente, los AO se incorporan al polímero fundido a altas temperaturas donde la solubilidad será más elevada.

b) *La naturaleza y la geometría de la matriz polimérica*

Rowe et al. (2010) hicieron un estudio sobre el efecto del espesor en el envejecimiento de las GMBs de PEAD (Tabla III-7). En este estudio se observó que el tiempo de agotamiento de los AO era muy superior en las GMBs con mayor espesor.

Tabla III-7. Predicción de tiempo de agotamiento de AO a seis temperaturas diferentes para GMB de PEAD de 1.5, 2.0 y 2.5 mm de espesor (Rowe et al. 2010).

Temperatura (°C)	Tiempo de agotamiento de AO (años)		
	1.5 mm	2.0 mm	2.5 mm
20	45	57	66
30	20	25	29
35	13	17	20
40	9.1	12	14
50	4.4	5.7	6.7
60	2.2	2.9	3.4

c) *El medio de contacto con la GMB*

Sangam & Rowe (2002) estudiaron el envejecimiento de una GMB expuesta al aire, al agua y a un lixiviado sintético durante un tiempo de incubación de 40 meses. Los valores obtenidos en el ensayo de tiempo de inducción a la oxidación (TIO) estándar (Figura III-21) y a alta presión (Figura III-22), muestran la gran influencia que ejerce el medio en el agotamiento de los antioxidantes. En su estudio observaron cómo tanto a 55 °C en el caso del ensayo estándar como a 85 °C en el caso del ensayo a alta presión, la velocidad de pérdida de AO era mayor en el lixiviado seguido del agua y por último, el medio donde menos antioxidantes se perdían, era el aire.

Rowe et al. (2009) continuaron los ensayos durante un tiempo de evaluación más prolongado (120 meses) y obtuvieron los mismos resultados. Los valores alcanzados en aire, agua y lixiviado en el envejecimiento a 55 °C, aparecen representados en la Figura III-23.

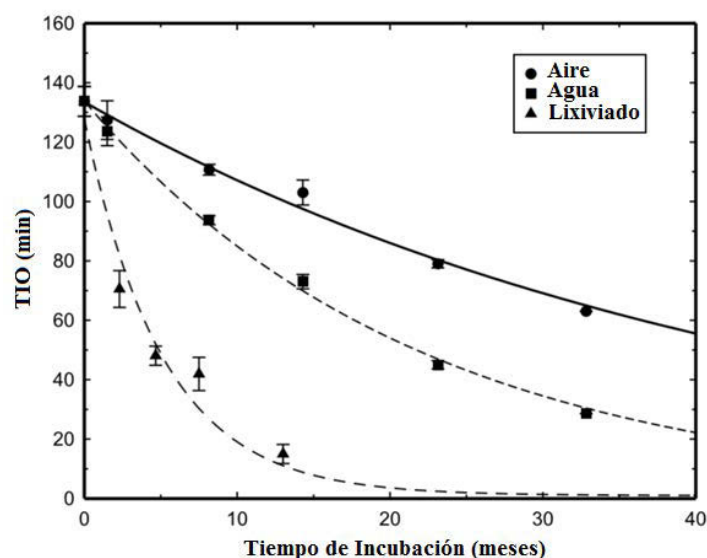


Figura III-21. Variación del TIO estándar con respecto al tiempo de incubación a 55 °C bajo diferentes condiciones de exposición (Sangam & Rowe 2002).

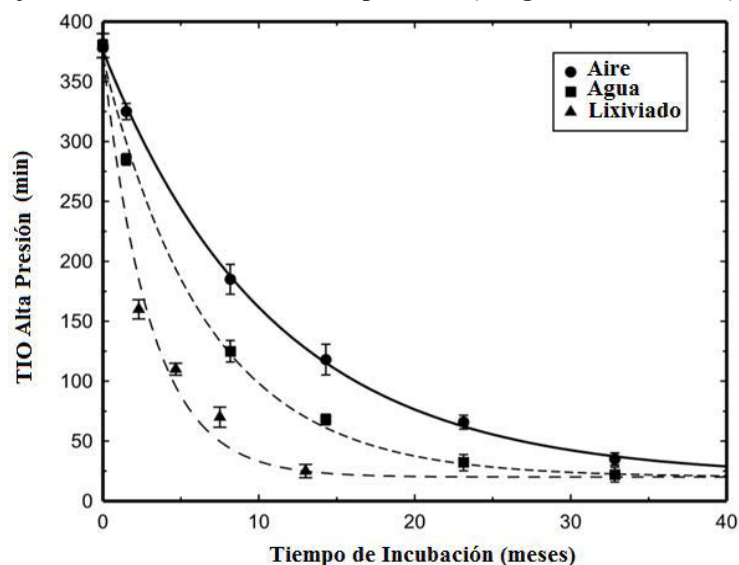


Figura III-22. Variación del TIO a alta presión con respecto al tiempo de incubación a 85 °C bajo diferentes condiciones de exposición (Sangam & Rowe 2002).

d) *La solubilidad del antioxidante en el PE y su difusión*

Rimal & Rowe (2009) estudiaron diferentes modelos de difusión de los antioxidantes a través de los datos obtenidos de manera experimental según el TIO. En su estudio mostraron la influencia del espesor de la GMB sobre el coeficiente de difusión de los AO.

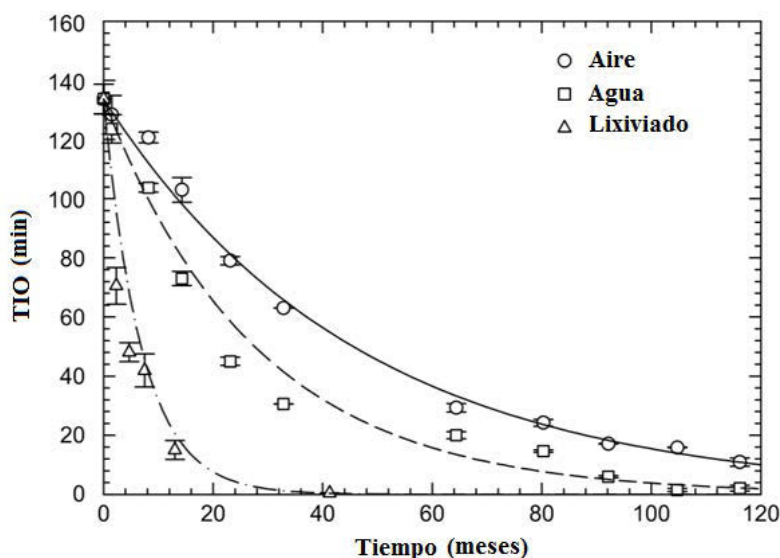


Figura III-23. Variación del TIO estándar con respecto al tiempo de incubación a 55 °C bajo diferentes condiciones de exposición (Rowe et al. 2009).

3.5.1.3. Degradación por hinchamiento

La GMB incrementa su volumen por la absorción que se produce cuando se encuentra en contacto con un líquido. Esta degradación suele ser reversible ya que, cuando se retira el material del medio al que se encuentra expuesto, se produce una desorción. Este tipo de degradación afecta poco al PEAD ya que las concentraciones de los ensayos que demuestran este fenómeno son superiores incluso, a los lixiviados típicos de un vertedero.

3.5.2. Degradación química o envejecimiento químico

El mecanismo de degradación más importante en el PEAD, es el envejecimiento químico. El envejecimiento químico ocurre cuando existe la ruptura de enlaces en la macromolécula u otras reacciones como entrecruzamientos y/o reacciones químicas, que producen cambios en la estructura molecular.

Koerner et al. (1990) han proporcionado una amplia descripción de diferentes procesos de degradación del PEAD dependiendo de su uso y como resultado de su exposición ambiental. Estos procesos pueden tener efectos sinérgicos afectando de forma significativa a la degradación de la GMB.

3.5.2.1. Degradación UV (fotodegradación)

Es inducida por la irradiación con luz del visible y con luz ultravioleta. Las consecuencias en la exposición a largo plazo son la decoloración, agrietamientos superficiales, fragilidad y deterioro de las propiedades mecánicas. La fotodegradación debida a la radiación UV se puede reducir con el uso del negro de carbono o con otro tipo de estabilizadores que impidan que la luz UV penetre en la estructura del polímero.

3.5.2.2. Degradación por extracción

Este tipo de degradación se produce por una larga exposición del material a agentes químicos y líquidos, donde se extraen componentes del mismo tales como los aditivos. Las principales consecuencias de esta degradación radican en que la membrana se vuelve más frágil (Doyle & Baker 1989). Los efectos de la extracción empiezan a ser más importantes cuando desaparecen los antioxidantes y los estabilizantes, puesto que la GMB queda desprotegida y el material es susceptible de sufrir una degradación oxidativa.

3.5.2.3. Degradación biológica

Comienza cuando la GMB es atacada por microorganismos. Koerner et al. (1990) indican que es altamente improbable debido a los altos pesos moleculares de las resinas que se utilizan comúnmente como GMBs. Sin embargo, estudios recientes han mostrado que ciertos microorganismos son capaces de atacar y degradar el polietileno pre-oxidado y que el estado de oxidación favorece la biodegradación (Farcas et al. 2011; Pons 2012).

3.5.2.4. Degradación oxidativa

Es la degradación más dañina para las GMBs de PEAD puesto que se producen reacciones en cadena inducidas por el oxígeno (Figura III-15) las cuales producen cambios en la estructura molecular y la morfología interna del polímero. Como resultado, se producirán cambios en las propiedades mecánicas, dieléctricas y estéticas de la GMB. Estas reacciones de oxidación sucederán lentamente a lo largo de la vida útil de la GMB, las cuales se incrementan o aceleran debido a su propia utilización por encontrarse en presencia de energía térmica y radiativa.

La degradación oxidativa es el mecanismo de degradación química más importante en el PEAD y pueden designarse tres etapas con respecto al % de una propiedad del material, por ejemplo, el alargamiento en rotura (Figura III-24): Etapa I (A) - Agotamiento de los antioxidantes, Etapa II (B) - Tiempo de inducción y Etapa III (C) - Degradación del polímero. que se manifiesta con la reducción de dicha propiedad. Según Hsuan & Koerner (1998) en el momento en el que se alcance el 50% de su valor original, ha llegado el final de la vida útil de la GMB.

Etapa I (A) - Agotamiento de los antioxidantes (AO).- Existe un periodo de tiempo en el cual los AO están presentes en la formulación de la GMB y realizan su función impidiendo las reacciones en cadena de los ciclos oxidativos del polietileno. Sin embargo, estos AO se van agotando a lo largo de la vida útil de la lámina y una vez que se encuentran totalmente agotados, el oxígeno comienza a atacar al polímero. La duración de esta fase dependerá del tipo y de la cantidad de AO.

Luston (1986) indicó que el consumo de antioxidantes es atribuido a las reacciones químicas con el oxígeno, radicales libres y con peróxidos alquílicos y/o su pérdida física por difusión, extracción o volatilización.

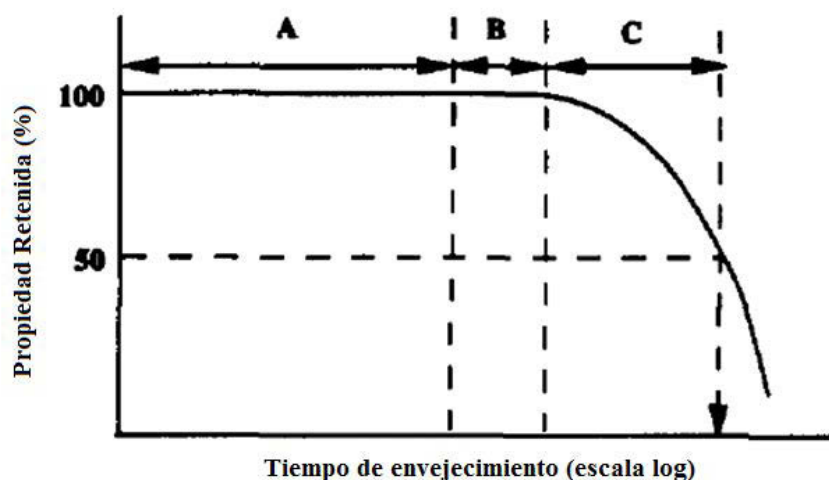


Figura III-24. Etapas de la degradación oxidativa del PEAD con respecto a una característica del material, por ejemplo, el alargamiento en rotura (Hsuan & Koerner 1998).

El proceso químico de pérdida de AO engloba dos funciones principales: la captación de radicales libres para convertirlos en moléculas estables y la reacción con los hidroperóxidos inestables (ROOH) para formar sustancias estables.

Considerando ambos procesos, la velocidad de agotamiento de los AO dependerá del tipo y cantidad de los mismos en la formulación, de la temperatura de servicio y del lugar específico donde se instale la GMB.

Etapa II (B) - Tiempo de inducción. Inicio de la degradación del polímero - La Figura III-25 muestra las fases de oxidación en el PEAD con respecto a la absorción de oxígeno. La primera curva (a) representa el comportamiento de una resina de polietileno puro, es decir, sin negro de carbono ni AO en su formulación. En este caso, la oxidación ocurre de manera muy lenta al principio, donde el polímero reacciona con el oxígeno formando hidroperóxidos (ROOH). Sin embargo, la cantidad de ROOH en esta etapa es pequeña y los hidroperóxidos no se descomponen en otros radicales libres.

La curva (b) de la Figura III-25 muestra la absorción de oxígeno de una GMB de PEAD estabilizada con antioxidantes. Cuando se añaden AO a la formulación de la GMB, el periodo de

inducción se retrasa puesto que existe una fase previa de agotamiento de los antioxidantes. La aparición de este tiempo extra en la GMB da lugar a una vida útil mucho más larga. En ambos casos, el periodo de inducción se caracteriza por la formación de hidroperóxidos.

Etapas III (C) - Degradación del polímero.- Mientras continúa la oxidación nuevas moléculas de ROOH se van formando y, una vez alcanzada una concentración crítica, los hidroperóxidos comienzan a descomponerse incrementando de forma significativa la cantidad de radicales libres.

Estos radicales libres atacan la cadena polimérica lo que origina una reacción en cadena que da lugar al final del tiempo de inducción y al comienzo del tiempo de aceleración de la oxidación. Por lo tanto, la formación de los hidroperóxidos y su concentración serán críticos en la duración de este tiempo de inducción.

La oxidación producirá grandes cantidades de radicales libres del polímero, los radicales libres alquílicos ($R\cdot$) que ocasionarán entrecruzamientos y rupturas en la cadena polimérica. Si la degradación del polímero continúa, comenzarán los cambios en las propiedades físicas y mecánicas.

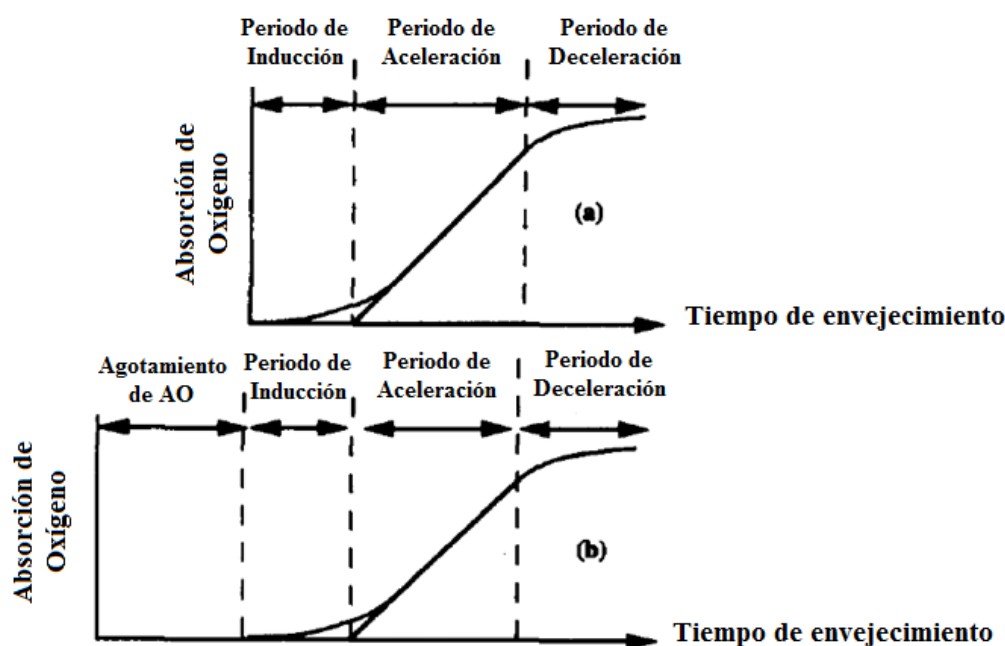


Figura III-25. Curvas ilustrando las fases de la oxidación para (a) Resina pura de polietileno (b) Polietileno con antioxidantes (Hsuan & Koerner 1998).

Uno de los cambios principales en las propiedades físicas es el índice de fluidez, puesto que se encuentra relacionado con el peso molecular del polímero. Como propiedades mecánicas, decrecen la resistencia a la tracción y el alargamiento en rotura, mientras que la resistencia en el punto de fluencia se incrementa a la vez que decrece su alargamiento. Según Hamid et al. (1992) la característica mecánica de la GMB que actúa como un buen indicador de la degradación oxidativa es el alargamiento en rotura.

Finalmente, todas las propiedades mecánicas cambian hasta alcanzar un 50% de su valor original, considerado como el límite de la vida útil de la GMB. Sin embargo, es posible que el material siga funcionando a pesar de haber alcanzado este valor, pero no cumplirá rigurosamente las funciones para las que fue diseñado. Actualmente, algunos autores consideran que es posible una reducción del 50% de una propiedad mecánica, y que el geosintético se encuentre todavía en buen estado, por lo que para este tipo de materiales valores del 75 al 90% son más realistas (Hsuan et al. 2008).

Una de las consecuencias de la oxidación es un aumento de la tasa de cristalinidad debido a la ruptura de cadenas que ocurre en la fase amorfa. Posteriormente, estas cadenas cristalizarán más fácilmente dando lugar a un aumento de la citada tasa de cristalinidad (Hamid et al. 1992). Otros autores atribuyen el cambio a la cristalización química de los nuevos grupos producidos en la oxidación: C=O, -OH y -OOH, de esta forma no variaría de forma significativa la temperatura de fusión (Sangam 2001).

3.6. VIDA ÚTIL DE LA GBR-P DE PEAD

Numerosos autores han intentado definir el fin de la vida útil de las GMBs de PEAD. Sin embargo, no es tarea fácil ya que la vida de una GMB o el tiempo que ésta puede desarrollar la función para la que fue diseñada dependerá, por una parte, de la propia formulación de la GMB y por otra, del medio y las condiciones de exposición a las que se encuentre.

Estos estudios han sido basados, normalmente, en predicciones de laboratorio a diferentes temperaturas, intentando reproducir al máximo las condiciones de exposición de las GMBs y extrapolando los resultados a la temperatura de servicio de la lámina.

Gran parte de la investigación centrada en la predicción del final de la vida útil de las GMBs de PEAD se ha centrado en su aplicación en vertederos. Las GMBs de PEAD presentan gran resistencia química debido a su formulación, por lo que suelen ser las más utilizadas para esta aplicación. En los vertederos las condiciones de temperatura serán extremas debido a la descomposición química de los desechos, así como las reacciones químicas y/o ataques que sufrirá la GMB debido a los lixiviados (Rowe et al. 2003, 2008, 2009; Tarnowski & Baldauf 2006; Islam 2009; Rowe & Islam 2009; Pons 2012).

Existen pocos estudios relacionados con embalses de agua de tipo expuesto, habiendo sido gran parte de ellos realizados en el CEDEX (Tarnowski & Baldauf 2006; Blanco et al. 2008c, 2010a, 2011b). Por este motivo, es necesario estimar la vida útil de las GMBs de PEAD utilizadas para este fin ayudándose de otras investigaciones, como es el caso de ensayos de envejecimientos acelerados o los desarrollados para su aplicación en vertederos.

Podría tomarse como referencia para establecer la vida útil de la GMB, la reducción del 50% del valor inicial de una de las características de la misma, como el alargamiento en rotura (Hsuan & Koerner 1998). Sin embargo, Hsuan et al. (2008) consideraron este criterio demasiado estricto

estableciendo valores comprendidos entre el 75-90% más realistas. En este caso podría considerarse la reducción del 50% del valor inicial recomendado en el Manual de Balsas (MARM 2010) para las GMBs de PEAD así como la normativa de puesta en obra en embalses para este material, la norma UNE 104427 (AENOR 2010).

Los valores mínimos recomendados en el Manual de Balsas (MARM 2010) para las GMBs de PEAD utilizadas en embalses son: 25 MPa como valor mínimo de resistencia a la tracción y 700% como valor mínimo de alargamiento en rotura. La norma UNE 104427 (AENOR 2010) establece el mismo criterio para el alargamiento en rotura (700%) y un valor de 26 MPa para la resistencia a la tracción. Atendiendo a estos valores mínimos recomendados, una GMB de PEAD debería disminuir su valor de resistencia a la tracción a 12.5-13 MPa y el alargamiento en rotura a 350% para considerar que se encuentra próxima al final de su vida útil.

Otros autores consideran otro tipo de características para establecer el final de la vida útil de una GMB como el índice de fluidez y el SCR. Rowe et al. (2009) establecen el final de la Etapa III establecida como vida útil de la GMB en la reducción del 50% del índice de fluidez y en un valor de 150 horas de SCR (es decir, el 50% del mínimo requerido en la normativa americana ASTM D5397, tal y como puede observarse en la Figura III-26. Rowe et al. (2009) definieron las etapas de la degradación II y III de la GMB envejecida a 85 °C en aire atendiendo a las características de índice de fluidez y SCR. La Etapa I siempre se consideró como valor 0.5-1 min. de tiempo de inducción a la oxidación (TIO).

En este estudio de Rowe et al. (2009), la Etapa I tenía una duración comprendida entre los 36.4 y los 31.9 meses, según se considere 0.5 min. ó 1 min. de TIO. Si se considera como característica el índice de fluidez, la duración de la Etapa II sería de 0-4.5 meses, la duración de la etapa III de 17.3 meses y el final de la vida útil de la GMB se encontraría a los 53.7 meses.

En cambio, si se considera como característica los valores de SCR la duración de la Etapa II sería de 0-2 meses, la de la Etapa III de 71 meses, la vida de servicio total estaría estimada en 105 meses.

Actualmente, muchos investigadores están centrando sus esfuerzos en determinar las características que podrían considerarse como buenos indicadores para establecer el final de la vida útil de una GMB de PEAD, siendo los principales el SCR, el TIO, el alargamiento en rotura y el índice de carbonilo.

Un seguimiento periódico a las GMBs instaladas permitirá determinar los factores que más afectan a su durabilidad. De esta forma, se podrán establecer índices que permitan determinar en qué fase de la degradación del PEAD se encuentra la GMB con el fin de predecir la vida útil de la misma sin que pierda la función para la que fue diseñada, la impermeabilización.

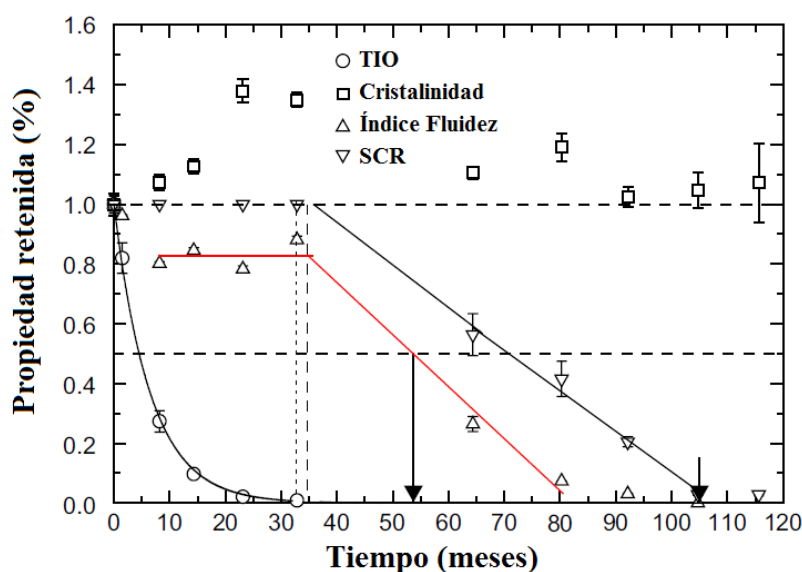


Figura III-26. Variación de la propiedades moleculares durante la incubación a 85 °C en aire (Rowe et al. 2009).

4. BIBLIOGRAFÍA

- Abdelaal, F. B, Rowe, R. K., Smith, M. & Thiel, R. (2011). OIT depletion in HDPE geomembranes used in contact with solutions having very high and low pH. *Proc. 14th Pan-American Conference of Soil Mechanics and Geotechnical Engineering, Toronto, Ont* (pp. 2-6), October.
- Accorsi, J. V. & Romero, E. (1995). Special carbon black for plastics. *Plastics Engineering*.
- AENOR (1984). UNE 53358. Plásticos. Láminas de poli(cloruro de vinilo) plastificado sin soporte, no resistentes al betún, para la impermeabilización de edificios. Características y métodos de ensayo.
- AENOR (1995). UNE 104423. Materiales sintéticos. Puesta en obra. Sistemas de impermeabilización de embalses para riego o reserva de agua con geomembranas impermeabilizantes de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P) no resistentes al betún.
- AENOR (2010). UNE 104427. Materiales sintéticos. Puesta en obra. Sistemas de impermeabilización de embalses para riego o reserva de agua con geomembranas impermeabilizantes formadas por láminas de polietileno (PE).
- Aguiar, E. & Blanco, M. (1995). Experience in Connection with the Performance of Plasticized poly (vinyl chloride) Sheetting in Tenerife Basin Sealing. *Proc. Symposium on Research and Development in the Field of Dams* (pp. 361-375). Crans-Montana (Suiza), September.
- ASTM D5397 (2012). Standard Test Method for Evaluation of Stress Crack Resistance of Polyolefin Geomembranes Using Notched Constant Tensile Load Test. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, USA.
- Baba, M., Gardette, J. L. & Lacoste, J. (1999). Crosslinking on ageing of elastomers: I. Photoageing of EPDM monitored by gel, swelling and DSC measurements. *Polymer degradation and stability*, **63**(1), 121-126.

- Barroso, S. & Ibáñez, J. (2002). *Introducción al conocimiento de materiales*, Cuadernos de la Universidad Nacional de Educación a Distancia, UNED.
- Blanco, M. (2012). Spanish experience in the use of synthetic geomembranes for hydraulic works. Keynote lecture. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Electronic proceedings of keynote lectures: pp. 7-23; Printed. Vol. 1 pp. XXIII-XXXIX, R.B. Sevicios Editoriales, S.L., Valencia, septiembre.
- Blanco, M. & Aguiar, E. (1993). Comportamiento de láminas de poli (cloruro de vinilo) plastificado, utilizadas en la impermeabilización de balsas en el Norte de Tenerife. *Ingeniería Civil*, **88**, 5-20.
- Blanco, M., Aguiar, E., Cea, J. C. de, Castillo, F., Soriano, J. & García, F. (2008b). Comportamiento de la geomembrana de polietileno de alta densidad (PEAD) utilizadas en la impermeabilización de balsas. *Segundo Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública e Internacional sobre Proyecto, Construcción e Impermeabilización de Balsas*. Palma de Mallorca: Asociación Española de la Impermeabilización y Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas.
- Blanco, M., Aguiar, E., Cea, J. D. de, Castillo, F. & Soriano, J. (2010a). El polietileno en la impermeabilización de balsas. *Ingeniería Civil*, **159**, 57-64.
- Blanco, M., Aguiar, E., Cea, J. C. de, Castillo, F. & Soriano, J. (2008c). Estado de las geomembranas sintéticas de polietileno de alta densidad (PEAD) a los siete años de su instalación en balsas. *Ingeniería Civil*, **151**, 49-60.
- Blanco, M., Aguiar, E., Cea, J. C. de, Soriano, J., Castillo, F., García, F. & Crespo, M. (2008a). Comportamiento de la geomembrana de etileno-propileno-monómero diénico (EPDM) empleadas en la impermeabilización de balsas. *Segundo Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública e Internacional sobre Proyecto, Construcción e Impermeabilización de Balsas*. Asociación Española de la Impermeabilización y Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, 289-298, Palma de Mallorca.
- Blanco, M., Aguiar, E., Cea, J. C. de, Soriano, J., Castillo, F., García, F. & Crespo, M. A. (2008b). Seis años de experiencia en el empleo de geomembranas de etileno-propileno-monómero diénico (EPDM) en la impermeabilización de balsas. *Ingeniería Civil*, **152**, 43-50.
- Blanco, M., Aguiar, E., García, F., Vara, T., Soriano, J. & Castillo, F. (2011a). État de la barrière géosynthétique polymérique en EPDM de la retenue d'El Golfo dans l'île d'El Hierro (Îles Canaries). *Proc. 8^{èmes} Rencontres Géosynthétiques*, 283-293. Tours (Francia).
- Blanco, M., Castillo, F. & Aguiar, E. (2006). Comportamiento de los plastificantes utilizados como aditivos del poli (cloruro de vinilo) plastificado usado como geomembrana en obras hidráulicas. *Revista de plásticos modernos*, **92**(603), 246-250.
- Blanco, M., Castillo, F., García, F., Soriano, J., Noval, A. M., Aguiar, E., Vara, T. & Abad, G. (2012a). Behaviour of EPDM geomembranes used in the waterproofing of reservoirs. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 39-45 (electronic proceedings) Vol. 1: 249-255 (printed volumes). Valencia, septiembre.
- Blanco, M., Castillo, F., Soriano, J., Noval, A. M., Touze-Foltz, N., Pargada, L., Rico, G. & Aguiar, E. (2012b). Comparative study of three different kinds of geomembranes (PVC-P, HDPE, EPDM)

- used in the waterproofing of reservoirs. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 46-54 (electronic proceedings) Vol. 1: 256-264 (printed volumes). Valencia, septiembre.
- Blanco, M., Cuevas, A. & Zaragoza, G. (1998). Características de geomembranas sintéticas empleadas en la impermeabilización de embalses en el sur y sureste de la Península Ibérica. *Ingeniería civil*, **111**, 85-95.
- Blanco, M., Guerra, E., Romero, A., Soriano, J. & Zaragoza, G. (2005). Evolución de Geomembranas Sintéticas a base de PVC-P, HD-PE y EPDM en la Impermeabilización de Embalses. *Revista de plásticos modernos*, **90**(590), 154-162.
- Blanco, M., Noval, A.M., García, C., Aguiar, E., Vara, T., Ferrán, J. J., Ferrer, C. M., Ferrer, A., Pérez, M. & Redón, M. (2013a). Descripción del comportamiento de diferentes geomembranas de PVC-P instaladas en balsas hace más de veinte años, *Proc. Congreso Geosintec Iberia 1*, 179-184. Sevilla, noviembre.
- Blanco, M., Noval, A. M., García, C., Martín, A., Aguiar, E., Vara, T. & Zornberg, J.G. (2013b). Embalse de Buen Paso: seguimiento y patología de la geomembrana de PEAD. *Proc. Congreso Geosintec Iberia 1*, 147-154. Sevilla, noviembre.
- Blanco, M., Santarrufina, E., Castillo, F., Soriano, J. & García, F. (2011b). Evolución de la barrera geosintética polimérica de polietileno de alta densidad (PEAD) instalada en la balsa de Plá de Sant Jordi. *Ingeniería Civil*, **162**, 27-34.
- Blanco, M., Santarrufina, E., Castillo, F., Soriano, J. & García, F. (2010b) Comportamiento de la geomembrana de polietileno de alta densidad (PEAD) instalada en la balsa de Plá de Sant Jordi (Palma de Mallorca). *Proc. 3º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación obra civil y balsas*: 67-81. Barcelona.
- Brydson, J. A. (1975). *Plastics Materials*, 3rd ed. London: Newnes- Butterworths, pp. 731.
- Castillo, F. & Blanco, M. (1991). Síntesis, caracterización y fotodegradación en atmósfera inerte de diferentes tipos de poli(cloruro de vinilo). *Monografías CEDEX (M20)*. Ministerio de Obras Públicas y Transportes, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Laboratorio Central de Estructuras y Materiales.
- Cazzuffi, D. (1998). Long term performance of exposed geomembranes on dams in Italian Alps. *Proc. Sixth International Conference on Geosynthetics* (Vol. 2, pp. 1107-1110), March.
- Cazzuffi, D. (2014). Long term performance of exposed geomembranes used for the upstream face rehabilitation of dams in Northern Italy. *Proc. of the 10th International Conference on Geosynthetics*, pp. 12. Berlin, September.
- Cazzuffi, D., Giroud J. P., Scuero, A. & Vascetti, G. (2013). Geomembranes in dams: world wide applications and longtime behaviour. *Proc. Congreso Geosintec Iberia 1*, 6-15. Sevilla, noviembre.
- Crespo, M. A. (2011). Comportamiento de barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado de distinta formulación, instaladas en embalses. *Tesis Doctoral*. Universidad Complutense de Madrid.

- Daniel, D. E. & Koerner, R. M. (1993). *Quality assurance and quality control for waste containment facilities*. Technical Guidance Document. Risk Reduction Engineering Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency.
- Davis, J. A., Hoff, J. L., Kalwara, J. J. & Kane, E. G. (1998). A review of EPDM Systems Development *Proc. X International Congress: International Waterproofing Association*: 263-274. Copenhagen.
- Delor-Jestin, F., Lacoste, J., Barrois-Oudin, N., Cardinet, C. & Lemaire, J. (2000). Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents. *Polymer degradation and stability*, **67**(3), 469-477.
- Delor, F., Teissedre, G., Baba, M. & Lacoste, J. (1998). Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo-and thermo-oxidation. *Polymer degradation and stability*, **60**(2), 321-331.
- De Paoli, M. A. & Geuskens, G. (1988). The photo-oxidation of EPDM rubber: part I—kinetics of oxygen consumption. *Polymer degradation and stability*, **21**(3), 277-283.
- Diaby, M., Sablier, M., Le Negrate, A., El Fassi, M. & Bocquet, J. (2009). Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. *Carbon*, **47**(2), 355-366.
- Dijkhuis, K. A., Noordermeer, J. W. & Dierkes, W. K. (2009). The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. *European Polymer Journal*, **45**(11), 3302-3312.
- Doyle, R. A. & Baker, K. C. (1989). Weathering tests of geomembranes. *Durability and Aging of Geosynthetics*. Elsevier Applied Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, 152-158.
- Duek, E. R., Juliano, V. F., Guzzo, M., Kascheres, C. & De Paoli, M. A. (1990). The photo-oxidation of EPDM rubber: Part II—The photo-initiation process. *Polymer degradation and stability*, **28**(3), 235-248.
- Farcas, F., Bouchez, T., Durrieu, C., Fayolle, B., Lanoë, M., Martins, J., Mazéas, L., Méry, J., Pierson, P., Pons, C., Richaud, E., Saidi, F. & Touze-Foltz, N. (2011). DURAGEOS. Durabilité des géosynthétiques dans les installations de stockage de déchets. *Proc. Rencontres Géosynthétiques, 2011*, 295-301.
- Fenollar, O. A. (2011). Utilización de plastificantes naturales para la obtención de PVC flexible de bajo impacto medioambiental. *Tesis doctoral*. Universitat Politècnica de València.
- Firestone (2013). *Geomembrane: General Technical Guide for Water Reservoirs*. F. B. Products.
- García, S. (2006). Migración de Plastificantes de PVC. *Tesis doctoral*. Universidad de Alicante. Departamento de Ingeniería Química. <http://hdl.handle.net/10045/11221>.
- Giroud, J. P. (1984). Aging of PVC geomembranes in uranium mine tailing ponds. In *Proc. of International Conference of Geomembranes* (Vol. 2, pp. 311-316), Denver, CO, USA, June.
- Giroud, J. P. (1995). Evaluation of PVC geomembrane shrinkage due to plasticizer loss. *Geosynthetics International*, **2**(6), 1099-1113.
- Giroud, J. P. & Tisinger, L. G. (1993). The influence of plasticizers on the performance of PVC geomembranes. *Proc. of Geosynthetic Liner Systems: Innovation, Concerns and Design, IFAI, Roseville, Minn*, 169-196.

- Graham, P. R. (1973). Phthalate ester plasticizers-why and how they are used. *Environmental Health Perspectives*, January; 3: 3–12.
- Grassie, N. & Scott, G. (1985). *Polymer degradation and stabilization*, New York.
- Haider, N. & Karlsson, S. (2001). Loss of Chimassorb 944 from LDPE and identification of additive degradation products after exposure to water, air and compost. *Polymer degradation and stability*, **74**(1), 103-112.
- Hamid, S. H., Maadhah, A. G. & Amin, M. B. (1992). *Weathering Degradation of Polyethylene*, In *Handbook of Polymer Degradation*, Eds. Hamid S.H., Maadhah A.G and Amin M.B, 219-259.
- Hammond, M., Hsuan, G., Mackey, R. E. & Levin, S. B. (1993). The reexamination of a nine-year-old PVC geomembrane used in top cap application. *Proc. of the 31st Annual SWANA Conference*, San Jose, CA, 365–380, August.
- Heideman, G., Datta, R. N., Noordermeer, J. W. M. & Baarle, B. V. (2005). Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies. *Journal of applied polymer science*, **95**(6), 1388-1404.
- Himmelsbach, M., Buchberger, W. & Reingruber, E. (2009). Determination of polymer additives by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. A comparison of atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), and electrospray ionization (ESI). *Polymer Degradation and Stability*, **94**(8), 1213-1219.
- Hitachi (1995). Thermal Analysis of Polyvinyl Chloride – Influence of Plasticizer on Glass Transition. *Hitachi High-Tech Science Corporation TA n° 65*. February, pp. 2.
- Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. (1995). Long term durability of HDPE geomembrane: Part I—Depletion of antioxidant. *GRI Report*, **16**, 35.
- Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **124**(6), 532-541.
- Hsuan, Y.G., Schroeder, H.F., Rowe, R. K., Muller, W., Greenwood, J., Cazzuffi, D. & Koerner, R.M. (2008). Long-term performance and lifetime prediction of geosynthetics. Keynote paper, *Proc. of EuroGeo 4-4th European Geosynthetics Conference*, September.
- ICOLD (1991). Watertight geomembranes for dams - State of the art. *Bulletin ICOLD (International Commission on Large Dams)* **78**, Paris.
- Islam, M. Z. (2009). Long-Term Performance of HDPE Geomembranes as Landfill Liners. *Thesis*. Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, pp. 384.
- Janowska, G. & Rybiński, P. (2008). Influence of carbon black on thermal properties and flammability of cross-linked elastomers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **91**(3), 697-701.
- Kay, D., Blond, E. & Mlynarek, J. (2004). Geosynthetics durability: a polymer chemistry issue. *57th Canadian Geotechnical Conference*, October
- Koerner, R. M. (1999). *Designing with geomembranes*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, USA, 292, 4th Edition.
- Koerner, R. M. (2005). *Designing with geosynthetics*, Pearson Prentice Hall. 5th Edition.
- Koerner, G. R., Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. (2007). The durability of geosynthetics. *Geosynthetics in civil engineering*, 36-65. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.

- Koerner, R. M., Halse, Y. H. & Lord, A. E. (1990). Long-term durability and aging of geomembranes. In *Waste Containment Systems@ Construction, Regulation, and Performance* (pp. 106-134). ASCE Geotechnical Special Publication.
- Koerner, R. M., Hsuan, Y. G. & Koerner, G. R. (2008). Freshwater and geosynthetics: a perfect marriage. In *The 1st Pan American Geosynthetics Conference and Exhibition*, Cancun, Mexico, March.
- Lustiger, A. (1985). The molecular mechanism of slow crack growth in polyethylene. *Dissertation Abstracts International Part B: Science and Engineering*, 46(6), Drexel University.
- MARM (2010). *Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas*, Comité Nacional Español de Grandes Presas. Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino.
- Messadi, D., Vergnaud, J. M. & Hivert, M. (1981). A new approach to the study of plasticizer migration from PVC into methanol. *Journal of Applied Polymer Science*, 26(2), 667-677.
- Nagdi, K. (1993). *Rubber as an Engineering Material: Guideline for Users*, Hanser Publishers.
- Nass, L. I. & Heiberger, C. A. (1986). *Encyclopedia of PVC: Vol. 1. Resin Manufacture and Properties*, Marcel Dekker, pp. 702.
- Navarro, A., Blanco, M. & Rico, G. (1989). *Materiales Ópticos Orgánicos*. Ed. AAEEO, Madrid.
- Newman, E. J., Stark, T. D. & Rohe, F. P. (2002). Analysis of thirty year old PVC geomembrane in the aquacultural industry. *Proc. 7th International Conference on geosynthetics*, Nice, Vol. 4, pp. 1509-1512.
- Ning, N., Ma, Q., Zhang, Y., Zhang, L., Wu, H. & Tian, M. (2014). Enhanced thermo-oxidative aging resistance of EPDM at high temperature by using synergistic antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, 102, 1-8.
- Noval, A. M., Blanco, M., Castillo, F., Leiro, A., Mateo, B., Giroud, J. P., Aguiar, E., Torregrosa, J. B. & Sánchez, F.J. (2014b). Influence of orientation on ageing of a reinforced PVC geomembrane. *Proc. of the 10th International Conference on Geosynthetics*, pp. 8. Berlin, September.
- Noval, A. M., Blanco, M., Farcas, F., Aguiar, E., Castillo, F. & Touze-Foltz, N. (2014a). Long-term performance of EPDM geomembrane in El Boquerón reservoir. *Geosynthetics International*, 21(6), 387-398.
- Orem, J. H. & Sears, J. K. (1979). Flexible poly (vinyl chloride) for long outdoor life. *Journal of Vinyl Technology*, 1(2), 79-83.
- Papakonstantinou, V. & Papaspyrides, C. D. (1994). Plasticizer migration from plasticized into unplasticized poly (vinyl chloride). *Journal of Vinyl Technology*, 16(4), 192-196.
- Paroli, R. M., Dutt, O., Delgado, A. H. & Mech, M. N. (1991). Characterization of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) roofing membranes using thermogravimetry and dynamic mechanical analysis. *Thermochimica acta*, 182(2), 303-317.
- Peggs, I. D. & Carlson, D. S. (1989). Stress cracking of polyethylene geomembrane: field experience, *Durability and Aging of Geosynthetics*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Amsterdam, Netherlands, pp.195-211.

- Pegss, I. D., Gassner, F., Scheirs, J., Tan, D., Noval, A.M. & Burkard, B. (2014). Is there a Resurgence of Stress Cracking in the HDPE Geomembranes. *Proc. of the 10th International Conference on Geosynthetics*, pp. 10. Berlin, September.
- Pistor, V., Ornaghi, F. G., Fiorio, R. & Zattera, A. J. (2010). Thermal characterization of oil extracted from ethylene–propylene–diene terpolymer residues (EPDM-r). *Thermochimica Acta*, **510**(1), 93-96.
- Pons, C. (2012). Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. *Thèse doctorale*, Université Paris-Est.
- Puig, J. L. (2010). De la oscuridad a la quinta fachada. Impermeabilización con láminas sintéticas de caucho EPDM. *Proc. Tercer Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación, Obra Civil y Balsas*, 94-113, Barcelona.
- PVC Geomembrane Institute (PGI) (2004). PVC Geomembrane Material Specification 1104. University of Illinois, Urbana, IL, www.pvcgeomembrane.com, 1 January 2004.
- Rimal, S. & Rowe, R. K. (2009). Diffusion modelling of OIT depletion from HDPE geomembrane in landfill applications. *Geosynthetics International*, **16**(3), 183-196.
- Rowe, R. K. & Islam, M. Z. (2009). Impact of landfill liner time–temperature history on the service life of HDPE geomembranes. *Waste Management*, **29**(10), 2689-2699.
- Rowe, R. K., Islam, M. Z. & Hsuan, Y. G. (2008). Leachate chemical composition effects on OIT depletion in an HDPE geomembrane. *Geosynthetics International*, **15**(2), 136-151.
- Rowe, R. K., Islam, M. Z. & Hsuan, Y. G. (2010). Effects of Thickness on the Aging of HDPE Geomembranes. *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering*, **136**(2), 299-309.
- Rowe, R. K., Rimal, S. & Sangam, H. (2009). Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures. *Geotextiles and Geomembranes*, **27**(2), 137-151.
- Rowe, R. K. & Sangam, H. P. (2002). Durability of HDPE geomembranes. *Geotextiles and Geomembranes*, **20**(2), 77-95.
- Rowe, R. K., Sangam, H. P. & Lake, C. B. (2003). Evaluation of an HDPE geomembrane after 14 years as a leachate lagoon liner. *Canadian Geotechnical Journal*, **40**(3), 536-550.
- Sánchez, N. & Chirinos, J. (2014). Estabilizantes térmicos alternativos para el PVC. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **15**(4), 178-197.
- Sangam, H. P. (2001). Performance of HDPE Geomembrane Liners in Landfill Applications. *Thesis*. Doctor of Philosophy in Engineering Science, University of Western Ontario. 427.
- Sangam, H. P. & Rowe, R. K. (2002). Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (HDPE) geomembranes. *Canadian Geotechnical Journal*, **39**(6), 1221-1230.
- Scheirs, J. (2009). *A guide to polymeric geomembranes: a practical approach*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester. UK.
- Sears, J. K. & Darby, J. R. (1982). *The Technology of Plasticizers*. John Wiley & Sons, Nueva York, pp. 1116.
- Stark, T. D., Choi, H. & Diebel, P. W. (2005). Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes. *Geosynthetics International*, **12**(2), 99-110.
- Steppek, J. & Daoust, H. (1983). *Additives for Plastics*. New York: Springer Verlag, pp.243.

- Steudel, R. & Steudel, Y. (2006). Interaction of zinc oxide clusters with molecules related to the sulfur vulcanization of polyolefins (“rubber”). *Chemistry-A European Journal*, **12**(33), 8589-8602.
- Tarnowski, C. & Baldauf, S. (2006). Ageing resistance of HDPE-geomembranes–Evaluation of long-term behavior under consideration of project experiences. *Geosynthetics, J., Millpress, Rotterdam, NLD*, 359-362.
- Van Duin, M. (2002). Chemistry of EPDM cross-linking. *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, **55**(4), 150-156.
- Wilson, A. S. (1995). *Plasticizers: principles and practice*. The Institute of Materials.

Capítulo IV
Metodología Experimental

Capítulo IV. Metodología experimental

<u>1. ENSAYOS GENERALES</u>	101
1.1. MEDIDA DEL ESPESOR	101
1.2. CARACTERÍSTICAS DE TRACCIÓN	101
1.3. RESISTENCIA AL DESGARRO	106
1.4. DUREZA SHORE	107
1.5. RESISTENCIA AL IMPACTO DINÁMICO	107
1.6. RESISTENCIA AL IMPACTO ESTÁTICO	108
1.7. RESISTENCIA AL AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS MEDIOAMBIENTALES	109
1.8. DOBLADO A BAJAS TEMPERATURAS	109
1.9. MEDIDA DE DENSIDAD	110
1.10. ÍNDICE DE FLUIDEZ	111
1.11. RESISTENCIA DE LA SOLDADURA	113
1.12. MEDIDA DE FLUJO	114
<u>2. ENSAYOS A NIVEL MICROSCÓPICO</u>	115
2.1. MICROSCOPÍA ÓPTICA DE REFLEXIÓN	115
2.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	115
2.3. MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS-X	115
<u>3. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA</u>	116
3.1. ANÁLISIS TÉRMICO SIMULTÁNEO	116
3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO	117
3.2.1. MEDIDA DEL TIEMPO DE INDUCCIÓN A LA OXIDACIÓN	117
3.2.2. DETERMINACIÓN DE LA TASA DE CRISTALINIDAD	118
<u>4. OTROS ENSAYOS</u>	118
4.1. INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	118
4.1.1. EN MODO DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA	119
4.2. EXTRACCIÓN DE ADITIVOS DE LA GMB DE EPDM	120
4.3. EXTRACCIÓN DE LOS ADITIVOS DE LA GMB DE PEAD	120
4.4. ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE	120
4.5. EXTRACCIÓN DE LOS ADITIVOS DE LA GMB DE PVC-P	121
4.6. CROMATOGRAFÍA DE GASES COMBINADA CON ESPECTROMETRÍA DE MASAS	122
<u>5. BIBLIOGRAFÍA</u>	123

Índice de Figuras

Figura IV-1. Ensayo en curso de medida del espesor.....	101
Figura IV-2. Curva esfuerzo vs deformación (Cazzuffi 1988).....	102
Figura IV-3. Dinamómetro Universal Marca INSTRON.....	102
Figura IV-4. Ensayo en curso de resistencia a la tracción de probeta tipo halterio. Muestra extraída en Octubre 2011 en el embalse de “San Isidro” (PEAD).....	103
Figura IV-5. Probetas tipo halterio por ambas caras extraídas en Octubre 2011 en el embalse de “San Isidro” (PEAD).....	103
Figura IV-6. Ensayo en curso de resistencia a la tracción de probeta tipo rectangular de PVC-P reforzado.	104
Figura IV-7. Probeta de PEAD de tipo angular.....	106
Figura IV-8. Ensayo en curso de resistencia al impacto dinámico.....	107
Figura IV-9. Ensayo en curso de resistencia a la perforación o impacto estático.	108
Figura IV-10. Probetas circulares extraídas en Octubre 2011 en el embalse de “San Isidro” (PEAD)...	108
Figura IV-11. Balanza analítica con los accesorios para llevar a cabo la medida de la densidad del PEAD.	111
Figura IV-12. Esquema de los ensayos de la resistencia de la soldadura por tracción y pelado (Rollin & Fayoux 2005).....	113
Figura IV-13. Células de acero inoxidable y controladores de presión-volumen para medir el flujo a través de las GMBs.....	114
Figura IV-14. Ejemplo de ensayo de análisis térmico con la información de los análisis TG, DTG y ATD en la probeta de EPDM del talud norte coronación a los 15 años.	116
Figura IV-15. Gráfico flujo de calor vs tiempo para determinar el TIO mediante DSC.....	118
Figura IV-16. Gráfico flujo de calor vs temperatura para determinar la tasa de cristalinidad mediante DSC.	119
Figura IV-17. Espectrómetro Nicolet Impact 380.....	119
Figura IV-18. ATR Diamant Durascope.	119
Figura IV-19. Espectrofotómetro UV-visible Jasco V-630.....	121
Figura IV-20. Equipo de extracción automática en funcionamiento.....	122

Índice de Tablas

Tabla IV-1. Dimensiones de la probeta halterio tipo 1.....	103
Tabla IV-2. Temperatura del ensayo de doblado según el material.	110

Índice de Ecuaciones

Ecuación IV-1. Resistencia a la tracción de materiales homogéneos.....	103
Ecuación IV-2. Resistencia en el punto de carga máxima.	104
Ecuación IV-3. Alargamiento en rotura.	105
Ecuación IV-4. Esfuerzo de fluencia.....	105
Ecuación IV-5. Resistencia al desgarro.....	106
Ecuación IV-6. Determinación de la densidad.	111
Ecuación IV-7. Determinación de la densidad del material fundido para el MFR.....	112
Ecuación IV-8. Volumen de muestra extruida.	112
Ecuación IV-9. Ley de Lambert Beer.....	121

Capítulo IV. Metodología experimental

Los ensayos realizados en el Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (Madrid, España) así como en el Ifsttar (Marne-la-Vallée, Francia) e Irstea (Antony, Francia) a las diferentes geomembranas (GMBs), han sido en ocasiones diferentes atendiendo a la naturaleza del material polimérico.

La finalidad de estos ensayos fue estudiar el comportamiento a lo largo del tiempo de estos materiales desde el punto de vista mecánico, microscópico y físico-químico, determinar si siguen cumpliendo las características que se le exigen en la normativa como GMBs impermeabilizantes y determinar aquellos factores que podrían afectar de forma significativa a su durabilidad.

1. ENSAYOS GENERALES

1.1. MEDIDA DEL ESPESOR

La medida del espesor fue efectuada sobre probetas de 100 x 100 mm. Se realizaron diez medidas que fueron tomadas al menos a 5 mm del borde de la probeta y que se encontraban distribuidas uniformemente. El resultado final mostrado en este trabajo es la media aritmética de los diez valores obtenidos.

Los ensayos se llevaron a cabo con un micrómetro óptico de la marca Mitutoyo Elecont modelo EA-3 (Figura IV-1) de acuerdo a la norma EN 1849-2 (AENOR 2010).



Figura IV-1. Ensayo en curso de medida del espesor.

1.2. CARACTERÍSTICAS DE TRACCIÓN

En el ensayo de resistencia a la tracción, se somete a una probeta una velocidad de alargamiento constante, lo que da lugar a una tensión uniaxial creciente a lo largo del eje de la probeta.

Las características de tracción de los materiales poliméricos son medidas mediante un ensayo de tracción obteniendo como resultado una curva de esfuerzo-deformación. La curva de esfuerzo vs deformación de diferentes GMBs puede observarse en la Figura IV-2 (Cazzuffi 1998):

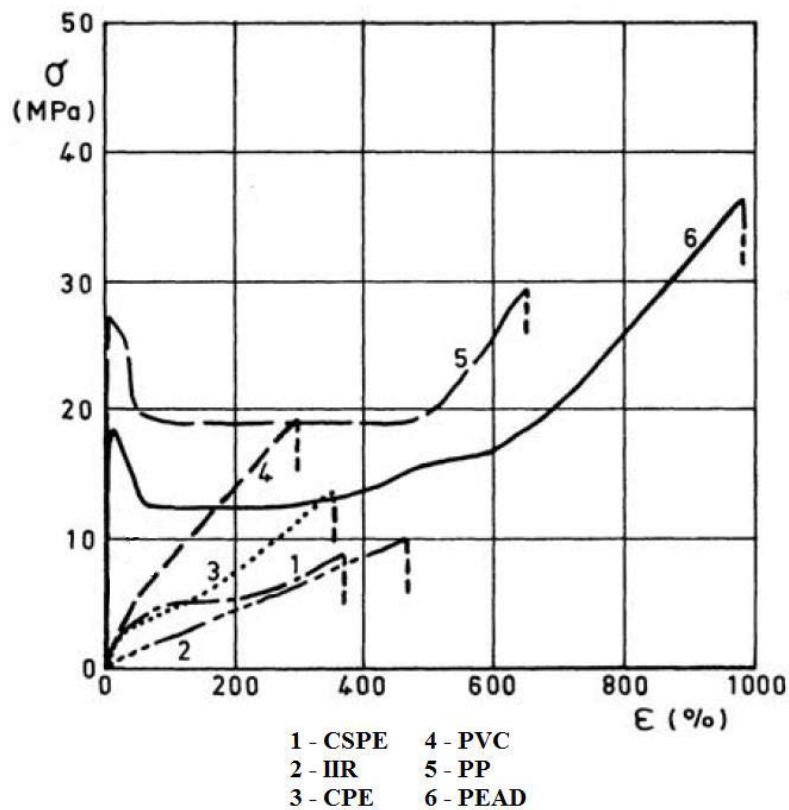


Figura IV-2. Curva esfuerzo vs deformación (Cazzuffi 1988).

El equipo que fue utilizado para la realización del ensayo de características de tracción pertenece a la marca INSTRON, modelo 1195 (Figura IV-3). Este ensayo se realizó de acuerdo a la norma EN ISO 527-3 (AENOR 1996).



Figura IV-3. Dinamómetro Universal Marca INSTRON.

La resistencia a la tracción (Figura IV-4) en este trabajo es definida como el esfuerzo en el que la probeta rompe. Las probetas utilizadas en el caso de materiales homogéneos y reforzados son diferentes para este ensayo.

Los materiales homogéneos se ensayan utilizando probetas tipo halterio 1 (Figura IV-5) definidas mediante las características que aparecen en la Tabla IV-1. La velocidad de tracción nominal es de 100 mm/min en el caso de las probetas de PEAD (embalse de San Isidro) de 500 mm/min en el caso de las probetas de EPDM (embalse de El Boquerón).



Figura IV-4. Ensayo en curso de resistencia a la tracción de probeta tipo halterio. Muestra extraída en Octubre 2011 en el embalse de “San Isidro” (PEAD).



Figura IV-5. Probetas tipo halterio por ambas caras extraídas en Octubre 2011 en el embalse de “San Isidro” (PEAD).

Tabla IV-1. Dimensiones de la probeta halterio tipo 1.

Dimensiones	mm
Longitud total mínima	115
Anchura de los extremos	25 ± 1
Longitud de la parte recta estrecha	33 ± 2
Anchura de la parte recta estrecha	6.0 ± 0.4
Radio menor	14 ± 1
Radio mayor	25 ± 2

En sentido longitudinal se ensayan cinco probetas, al igual que en sentido transversal. El resultado final corresponde a la media aritmética de los resultados obtenidos en cada uno de los sentidos. La resistencia a la tracción de los materiales homogéneos se expresa en MPa y se calcula mediante la Ecuación IV-1:

Ecuación IV-1. Resistencia a la tracción de materiales homogéneos.

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Siendo:

- σ , el valor del esfuerzo de tracción en la rotura (MPa).
- F , la carga en la rotura (N).
- A , el valor del área de la sección transversal inicial de la probeta (mm^2).

La GMB de PVC-P de Barranco de Benijos, por tratarse de un material reforzado con un tejido de hilos sintéticos, posee un punto de carga máxima que no coincide con el de rotura de la resina sino con el del textil de refuerzo. En este material, la tensión pasa por un máximo y descende lentamente hasta la rotura de la probeta.

Las probetas que se utilizan en el caso de materiales reforzados son de tipo rectangular de 150 x 50 mm (Figura IV-6). La velocidad de tracción nominal es de 100 mm/min, se mide en ambos sentidos de la lámina, longitudinal y transversal, y el valor obtenido de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima se expresa en N/50 mm. El resultado final se define mediante la media aritmética de los valores de las cinco probetas ensayadas en cada uno de los sentidos.

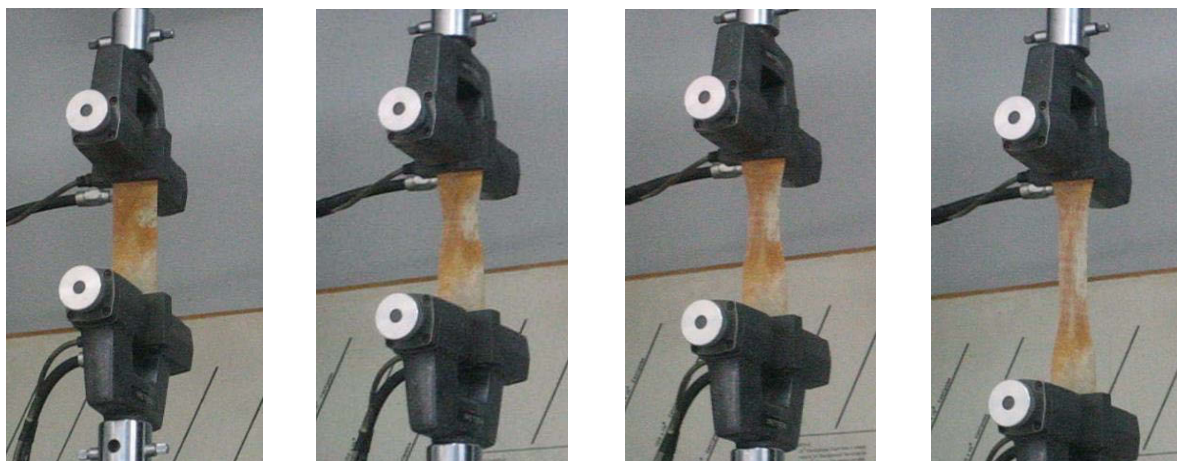


Figura IV-6. Ensayo en curso de resistencia a la tracción de probeta tipo rectangular de PVC-P reforzado.

Para determinar la resistencia a la tracción en el punto de carga máxima es necesario aplicar la Ecuación IV-2:

Ecuación IV-2. Resistencia en el punto de carga máxima.

$$\sigma = \frac{F}{s}$$

Siendo:

- σ , el esfuerzo de tracción para la carga máxima por el ancho de la probeta (50 mm) (N/50 mm).
- F , la carga máxima (N).

- s, el ancho de la probeta (mm).

Otra de las características de tracción analizadas en este trabajo fue el alargamiento en rotura. Para la realización de este ensayo, las probetas serán diferentes en el caso de materiales homogéneos y reforzados como se ha explicado en el ensayo de resistencia a la tracción. En el caso de materiales homogéneos se utilizaron probetas tipo halterio 1 (EPDM y PEAD) y en el caso de materiales reforzados (PVC-P) se utilizaron probetas rectangulares de 150 x 50 mm. Se ensayaron cinco probetas para determinar el alargamiento en el sentido longitudinal y otras cinco, para el sentido transversal, siendo el valor final la media aritmética de los valores obtenidos.

El alargamiento en rotura de los materiales homogéneos y reforzados se define en la Ecuación IV-3 como el porcentaje obtenido de la diferencia entre la longitud final de la probeta y la inicial, dividido entre la longitud inicial.

Ecuación IV-3. Alargamiento en rotura.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \times 100$$

Siendo:

- ε , alargamiento o deformación en tracción (%).
- L_0 , es la longitud de referencia de la probeta (mm).
- ΔL_0 , es el incremento de la longitud de la probeta (mm).

En el caso de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro, también se determinó el esfuerzo y el alargamiento en el punto de fluencia. El punto de fluencia se puede definir como la tensión en la que la deformación aumenta sin que aumente la tensión.

El esfuerzo de fluencia viene definido en la Ecuación IV-4 y suele ser inferior al valor máximo del esfuerzo que puede alcanzarse en tracción.

Ecuación IV-4. Esfuerzo de fluencia.

$$\sigma_y = \frac{F}{A}$$

Siendo:

- σ_y , el valor del esfuerzo en el punto de fluencia (MPa).
- F , la carga en la rotura (N).
- A , el valor del área de la sección transversal inicial de la probeta (mm²).

El alargamiento o deformación en el punto de fluencia se define como la primera ocasión en un ensayo de tracción en la que se produce un incremento de la deformación sin un incremento del

esfuerzo. El alargamiento en el punto de fluencia puede calcularse mediante la Ecuación IV-3 utilizando el valor de longitud de la probeta obtenido en el punto de fluencia.

1.3. RESISTENCIA AL DESGARRO

La resistencia al desgarro fue determinada únicamente en las muestras de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro. Este ensayo se lleva a cabo en el seguimiento en obra de los polietilenos por haberse dado algún caso aislado de desgarro, sobre todo, en las proximidades de la unión entre paños debido al debilitamiento del material producido en el proceso de soldadura.

La resistencia al desgarro se calcula mediante la Ecuación IV-5:

Ecuación IV-5. Resistencia al desgarro.

$$\sigma_d = \frac{F}{e}$$

Siendo:

- σ_d , resistencia al desgarro de la probeta (N/mm).
- F, la carga para la carga máxima (N).
- e, espesor de la probeta (mm).

La velocidad de desplazamiento para la realización del ensayo fue de 50 mm/min y las probetas utilizadas, de tipo angular (Figura IV-7). Mediante la utilización de este tipo de probetas el ensayo es una combinación del desgarro que se produce al inicio y de la propagación del mismo. De esta forma, el desgarro comienza en la parte angular de la probeta donde se propaga. Sin embargo, sólo es posible medir la fuerza requerida para romper la probeta, por lo que no se puede identificar por separado la fuerza necesaria para producir la iniciación del desgarro ni la necesaria para su propagación.



Figura IV-7. Probeta de PEAD de tipo angular.

Se ensayaron cinco probetas en el sentido longitudinal y otras cinco, en el sentido transversal. El valor final es la media aritmética de los valores obtenidos.

Este ensayo ha sido realizado en el equipo INSTRON, modelo 1195 de acuerdo a la norma EN ISO 34-1 (AENOR 2011).

1.4. DUREZA SHORE

El ensayo de dureza Shore se realiza para determinar la dureza de un material medida mediante la profundidad con la que un indentador penetra en dicho material. Cuanto mayor sea la dureza del material a ensayar, menor será la profundidad de penetración del indentador y mayor la carga aplicada. La dureza es inversamente proporcional a la penetración y depende del módulo de elasticidad y de las propiedades viscoelásticas del material.

Existen dos escalas de dureza Shore. En este trabajo, se utilizó la escala A para el material elastomérico (EPDM) por ser un material más blando y la escala D para el material termoplástico (PEAD), por ser un material más duro.

Este ensayo se realizó con un durómetro Zwick aplicando la norma ISO 7619-1 (AENOR 2011). Las medidas se realizaron en cinco probetas durante un tiempo de 15 s en cada una de las probetas. El resultado final es la media aritmética de los cinco valores obtenidos.

1.5. RESISTENCIA AL IMPACTO DINÁMICO

Esta prueba es interesante teniendo en cuenta los problemas que pueden presentarse durante la puesta en obra de la GMB (golpes, caída de objetos) y en la fase de explotación del embalse, como el caso del vandalismo.

El ensayo consiste en lanzar un percutor normalizado cilíndrico, terminado en forma de semiesfera de 12.7 mm de diámetro y peso 0.500 kg, desde una altura determinada sobre las probetas de 100 x 100 mm; situadas sobre una lámina de aluminio de 3 mm de espesor y éstas a su vez sobre el soporte del aparato del ensayo (Figura IV-8).



Figura IV-8. Ensayo en curso de resistencia al impacto dinámico.

La altura utilizada en el caso de los elastómeros (EPDM) fue de 350 mm y en el caso de los termoplásticos (PVC-P y PEAD), de 500 mm. La prueba se consideró como superada cuando no se apreció ninguna perforación en la zona de contacto, hecho que se comprobó llevando a cabo un ensayo de estanquidad.

1.4. DUREZA SHORE

El ensayo de dureza Shore se realiza para determinar la dureza de un material medida mediante la profundidad con la que un indentador penetra en dicho material. Cuanto mayor sea la dureza del material a ensayar, menor será la profundidad de penetración del indentador y mayor la carga aplicada. La dureza es inversamente proporcional a la penetración y depende del módulo de elasticidad y de las propiedades viscoelásticas del material.

Existen dos escalas de dureza Shore. En este trabajo, se utilizó la escala A para el material elastomérico (EPDM) por ser un material más blando y la escala D para el material termoplástico (PEAD), por ser un material más duro.

Este ensayo se realizó con un durómetro Zwick aplicando la norma ISO 7619-1 (AENOR 2011). Las medidas se realizaron en cinco probetas durante un tiempo de 15 s en cada una de las probetas. El resultado final es la media aritmética de los cinco valores obtenidos.

1.5. RESISTENCIA AL IMPACTO DINÁMICO

Esta prueba es interesante teniendo en cuenta los problemas que pueden presentarse durante la puesta en obra de la GMB (golpes, caída de objetos) y en la fase de explotación del embalse, como el caso del vandalismo.

El ensayo consiste en lanzar un percutor normalizado cilíndrico, terminado en forma de semiesfera de 12.7 mm de diámetro y peso 0.500 kg, desde una altura determinada sobre las probetas de 100 x 100 mm; situadas sobre una lámina de aluminio de 3 mm de espesor y éstas a su vez sobre el soporte del aparato del ensayo (Figura IV-8).



Figura IV-8. Ensayo en curso de resistencia al impacto dinámico.

La altura utilizada en el caso de los elastómeros (EPDM) fue de 350 mm y en el caso de los termoplásticos (PVC-P y PEAD), de 500 mm. La prueba se consideró como superada cuando no se apreció ninguna perforación en la zona de contacto, hecho que se comprobó llevando a cabo un ensayo de estanquidad.

La prueba de estanqueidad consistió en situar la cara de la probeta sometida al impacto bajo una columna de agua destilada teñida con violeta de cristal, de 1000 mm, a 23 °C durante 24 horas. Bajo la cara inferior de la probeta, se colocó un papel de filtro seco que, si el ensayo fue superado, no presentó ninguna coloración al final de la prueba.

Este ensayo se realizó de acuerdo a la norma EN 13361 (AENOR 2013) y efectuando cinco medidas sobre cada probeta. El resultado final se expresará como la altura máxima, en la que las probetas no sufren perforación y éstas permanecen estancas.

1.6. RESISTENCIA AL IMPACTO ESTÁTICO

El impacto estático proporciona información relacionada con la resistencia del material a la presión del agua, con el material en contacto con el soporte. Una mala compactación, un lavado de taludes, una rotura y contracción del geotextil protector u otras causas hacen aflorar una serie de materiales pétreos que pueden causar la rotura de la GMB. La metodología de este ensayo incluye la resistencia a la perforación y el recorrido del punzón en el proceso de punzonamiento (Figura IV-9).

Las probetas utilizadas en este ensayo son diez probetas circulares de 50 mm de diámetro (Figura IV-10) y son ensayadas la mitad por una de las caras y la otra mitad por la otra cara. La velocidad de compresión del dinamómetro debe ser de 5 mm/min y se usa una mordaza con un dispositivo de membrana con vástago perforante cilíndrico con radio de 1 mm, terminado en una pirámide irregular. La mordaza fija está compuesta por dos coronas circulares, con un cilindro vaciado interiormente de 30 mm de diámetro, que sujetan entre ellas la probeta. Las mordazas deben estar provistas de un dispositivo de alineación del vástago, para que la perforación se realice en el centro de la superficie libre de la probeta.



Figura IV-9. Ensayo en curso de resistencia a la perforación o impacto estático.



Figura IV-10. Probetas circulares extraídas en Octubre 2011 en el embalse de "San Isidro" (PEAD).

La carga de perforación se expresa en N, la resistencia a la perforación en N/mm de espesor de la GMB y el recorrido del punzón en mm.

El equipo que fue utilizado para la realización de este ensayo pertenece a la marca INSTRON, modelo 1195. Este ensayo se realizó de acuerdo a la norma UNE 104317 (AENOR 2011). Este método de medida fue desarrollado por el CEDEX y actualmente pertenece a la normativa de la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR) (Blanco et al. 1996).

1.7. RESISTENCIA AL AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS MEDIOAMBIENTALES

El ensayo de resistencia al agrietamiento por esfuerzos medioambientales es conocido también por su denominación inglesa, “Stress Cracking Resistance” (SCR).

El SCR se define como el tiempo requerido para que se produzca el deterioro cuando una probeta de un material se sumerge en un medio particular a una temperatura elevada mientras está sometida a un esfuerzo definido. El SCR depende principalmente del tipo de resina pero también del proceso de fabricación. Este ensayo sólo es aplicable a materiales semicristalinos, por lo que únicamente ha sido realizado en las muestras de la GMB del embalse de San Isidro de PEAD.

Este ensayo se realizó con un equipo BT-Technology y número de serie WB1120C-1 según la norma EN 14576 (AENOR 2006).

El ensayo realizado en este trabajo es conocido como el ensayo de “punto único”, donde las probetas con una incisión o muesca del 20% de su espesor nominal, se ensayan aplicando el 30% del esfuerzo de fluencia del material, y se registra el tiempo de deterioro (en horas).

La temperatura del líquido del ensayo fue (50 ± 1) °C durante todo el tiempo de exposición. El reactivo utilizado fue una solución al 10% de un agente tensoactivo (nonilfenoxi- polietilen-oxietanol) cuyo nombre comercial era Igepal CO-630. Se ensayaron cinco probetas en cada uno de los sentidos. El resultado final en cada uno de los sentidos es la media aritmética de los valores obtenidos.

El tiempo mínimo para poder superar el ensayo es de 336 horas de exposición sin que se produzca la ruptura de la probeta.

1.8. DOBLADO A BAJAS TEMPERATURAS

El ensayo de doblado a bajas temperaturas consiste en flexionar las probetas sobre sí mismas un ángulo de 180° tras permanecer 5 horas en una cámara frigorífica a una temperatura determinada (Tabla IV-2) y transcurrido ese tiempo, se observa si aparecen agrietamientos, roturas u otras imperfecciones superficiales.

La temperatura de doblado depende de la propia constitución del material que forma la GMB. Esta prueba no se refiere a que el material tenga que soportar esa temperatura una vez aplicado, sino que determina la calidad del mismo. Conocer el comportamiento en el tiempo de esta propiedad y cuando tiene lugar el fallo, permite dilucidar que el material ha comenzado su proceso de

degradación, que en algunos casos puede ser bastante rápido. Por tanto, se puede considerar como un índice de la degradación del material.

Tabla IV-2. Temperatura del ensayo de doblado según el material.

Material	Temperatura (°C)
Polietileno clorosulfonado (CSPE)	- 40
Caucho terpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM)	- 55
Copolímeros de acetato de vinilo y etileno (EVA/C)	- 20
Caucho butilo (IIR)	- 40
Polietileno (PE)	- 75
Polipropileno (PP)	- 75
Poliolefina elastomérica (POE)	- 75
Termoplástico poliolefinico (TPO)	- 75
Poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P)	- 20

Las probetas utilizadas en el ensayo de doblado a bajas temperaturas eran de 100 x 100 mm y fueron ensayadas dos probetas por cada una de las caras del material. La cámara frigorífica Heraeus Vötsch modelo HC 7020 fue utilizada para la realización de este ensayo, que se realizó de acuerdo a la norma EN 495-5 (AENOR 2013).

1.9. MEDIDA DE DENSIDAD

El ensayo de medida de densidad se realizó en las probetas de PEAD de la GMB de San Isidro para observar la relación de la misma con respecto a la cristalinidad del material, así como para determinar la densidad de la resina. En el caso del PEAD utilizado como GMB, la resina suele ser de media densidad (PEMD). Sin embargo, cuando se añade el negro de carbono a la formulación, la densidad aumenta 0.0044 g/cm^3 por cada 1% de negro de carbono añadido (Rowe et al. 2003). Los valores de densidad más típicos cuando el PEAD se emplea como copolímero son del orden de 0.941 g/cm^3 (Rowe & Ewais 2014).

La norma utilizada fue ISO 1183-1 (AENOR 2004) y se realizó el método de inmersión en etanol. El etanol fue empleado como líquido de inmersión (99,5 %; $\rho = 0,790 - 0,793 \text{ g/ml}$), debido a que la densidad de las probetas era menor o muy próxima a la del agua (líquido más habitual).

La balanza analítica LA 230S Sartorius Serie Master^{PRO} fue empleada para llevar a cabo este procedimiento, a la que se acoplaron los accesorios necesarios (soporte del vaso analítico, termómetro, platillo de inmersión para depositar la muestra) (Figura IV-11).

La ventaja que presenta esta balanza es que proporciona el dato de la densidad de la probeta de forma directa cuando se introducen los valores del líquido de inmersión, la temperatura del

mismo, el peso de la probeta, así como los factores de corrección de empuje del líquido y densidad del aire.



Figura IV-11. Balanza analítica con los accesorios para llevar a cabo la medida de la densidad del PEAD.

La cantidad de muestra empleada fue superior a 1 gramo, tal y como indica la norma. Los valores con esta balanza, se ajustan a la Ecuación IV-6:

Ecuación IV-6. Determinación de la densidad.

$$\rho = \left[W_a \times \frac{(\rho_{fl} - \rho_a)}{0.99983 \times (W_a - W_{fl})} \right] + \rho_a$$

Siendo,

- ρ , densidad de la muestra en (g/ml).
- W_a , peso de la probeta (g).
- ρ_{fl} , densidad del etanol a la temperatura de medida (g/cm^3).
- ρ_a , 0.0012 g/cm^3 (Densidad del aire a 20°C y 101.325 kPa).
- W_{fl} , peso de la muestra sumergida en etanol (g).
- 0.99983 , factor de corrección debido a los accesorios de la balanza.

1.10. ÍNDICE DE FLUIDEZ

El índice de fluidez es un ensayo común realizado por los fabricantes de GMBs de PEAD para controlar la uniformidad del polímero y su procesado. Este ensayo se realiza en la industria tanto en la resina como en la GMB con la formulación final (Koerner 2005).

El índice de fluidez se relaciona con el peso molecular del polímero. El índice de fluidez puede utilizarse como un indicador de un incremento del peso molecular debido al entrecruzamiento o “crosslinking”. También puede ocurrir que disminuya el peso molecular, debido a la ruptura de

cadenas con el envejecimiento causado por la foto-oxidación y por la termo-oxidación. Cuanto más elevado es el índice de fluidez, más pequeña es la densidad del polímero.

El equipo utilizado para la determinación del índice de fluidez fue Melt Flow Matic de CEAST y se llevó a cabo según la norma EN ISO 1133-1 (AENOR 2012). El procedimiento empleado en este trabajo fue el denominado en esta norma como “Procedimiento B: Método de medición del volumen desplazado”.

En las muestras de PEAD analizadas en este trabajo, se determinó el índice de fluidez en masa (MFR) definido en la norma EN ISO 1133-1 (AENOR 2012) como: “Velocidad de extrusión de una resina fundida a través de una matriz de longitud y diámetro específicos bajo condiciones prescritas de temperatura, carga y posición del pistón en el cilindro de un medidor de índice de fluidez, determinado en términos de masa extruida en un intervalo de tiempo especificado”. El MFR se expresa en unidades de gramos por 10 minutos. La temperatura elegida para la realización del ensayo fue 190 °C y la carga del pistón 2.16 kg.

El primer paso fue determinar la densidad del material fundido (Ecuación IV-7) a la temperatura y presión del ensayo. Para ello, se pesaron aproximadamente 2 gramos de muestra y se determinó el índice de fluidez a 190 °C empleando una carga del pistón de 2.16 kg.

Ecuación IV-7. Determinación de la densidad del material fundido para el MFR.

$$\rho_{fundido} = \frac{m_{muestra\ extruida}}{V_{muestra\ extruida}}$$

Siendo:

- m, masa de la muestra extruida (g).
- V, volumen de la muestra extruida (cm³).

El volumen de la muestra extruida (Ecuación IV-8) coincide con el de un cilindro de diámetro igual al de depósito del horno y de longitud establecida para la realización del ensayo. El horno poseía un diámetro de 9.55 mm.

Ecuación IV-8. Volumen de muestra extruida.

$$V_{muestra\ extruida} = \pi r^2 h$$

Siendo:

- r, radio del horno (4.775 · 10⁻³ cm).
- h, longitud establecida para la realización del ensayo (25.4 · 10⁻³ mm).

Por lo tanto:

$$V_{muestra\ extruida} = \pi \times (4.775 \cdot 10^{-3} \text{ cm})^2 \times 25.4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$$

Posteriormente, se introducen las condiciones de ensayo en el equipo (190 °C; 2.16 kg) y la densidad del material fundido calculada anteriormente. Se realizan cuatro ensayos de índice de fluidez con probetas de 5 gramos, siendo el resultado final la media aritmética de los valores obtenidos de índice de fluidez en masa (MFR).

1.11. RESISTENCIA DE LA SOLDADURA

La resistencia de la soldadura puede determinarse por dos tipos de ensayo: resistencia de la soldadura por tracción y por pelado (Figura IV-12).

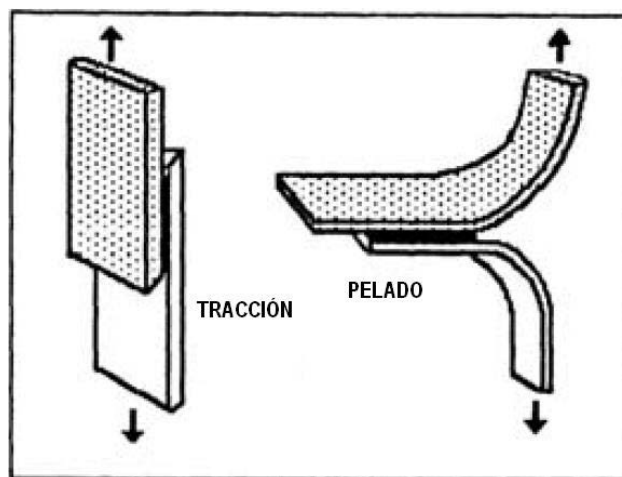


Figura IV-12. Esquema de los ensayos de la resistencia de la soldadura por tracción y pelado (Rollin & Fayoux 2005).

En el ensayo de resistencia a la soldadura por el método de tracción, se emplean probetas de 200 x 50 mm, en el centro de las cuales debe estar situada la soldadura, en dirección perpendicular al lado largo de las probetas. Las mordazas se colocan de modo que quede una longitud libre de 50 mm a ambos lados de la unión. La velocidad de ensayo será de 100 mm/min.

La rotura de las probetas debe producirse en las proximidades de la soldadura pero siempre fuera de ella. También es importante conocer la procedencia de la unión, si se ha hecho en obra o en fábrica, aunque si la soldadura es correcta los valores serán similares. Esta prueba para conocer el estado de unión entre paños se puede considerar de aspecto cualitativo; por este motivo, se realiza el ensayo de resistencia a la soldadura por el método de pelado.

El ensayo de la resistencia de la soldadura por pelado, permite la evaluación y comparación entre las uniones de las distintas muestras, ya sean de distintas partes de la misma GMB e incluso, de materiales de distinta naturaleza. Para ello, se utilizan probetas de 300 x 50 mm, con la soldadura en el centro y en dirección perpendicular al lado largo de las probetas. Se colocan las mordazas al mismo lado de la soldadura de tal forma que a ambos lados de la zona de solapamiento quede una longitud libre de 30 mm. La velocidad de ensayo será de 100 mm/min.

El equipo que fue utilizado para la realización de ambos ensayos pertenece a la marca INSTRON, modelo 1195 y fue realizado según la norma EN 13361 (AENOR 2013).

1.12. MEDIDA DE FLUJO

El ensayo de medida de flujo fue desarrollado en Francia (Pelte 1993; Eloy-Giorni 1993; Durin et al. 1998; Lambert & Touze-Foltz 2000; Touze-Foltz 2012) para cuantificar flujos de líquidos a través de las GMBs, las cuales estarían sometidas a algún tipo de aplicación que incluyese un gradiente hidráulico. Posteriormente, se creó una normativa francesa y más tarde europea (EN 14150) para medir el flujo constante de un líquido a través de una GMB. Utilizando este método y el equipo asociado, pueden medirse valores de medidas de flujo por debajo de los $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ día}^{-1}$.

El equipo de dos células descrito en EN 14150 (Figura IV-13) está fabricado en acero inoxidable, dado que debe resistir a la oxidación cuando se encuentra en inmersión durante largos períodos de tiempo. La presión hidráulica debe ser aplicada por cada una de las cavidades de las células.



Figura IV-13. Células de acero inoxidable y controladores de presión-volumen para medir el flujo a través de las GMBs.

La célula está diseñada para que las probetas se encuentren totalmente estiradas, sin ningún tipo de arruga entre la célula y la GMB, para ello se coloca un disco poroso que evitará posibles deformaciones. No es necesario ningún tipo de ajuste extra, puesto que las abrazaderas del equipo proporcionan la sujeción suficiente. El diámetro mínimo de las cámaras permite ubicar probetas de 0.2 m y la célula está equipada con sistemas que permiten el tránsito del líquido a través de la misma. Finalmente, cada sección contiene una válvula de descarga del líquido.

El volumen de líquido fue medido utilizando controladores de presión y volumen. Estos dispositivos permiten aplicar una presión constante a la probeta mientras se mide el volumen del líquido. Para ello, se utiliza un cilindro con pistones. Un motor controlado conduce al pistón a aplicar la presión deseada, que se mide con un sensor de presión. El desplazamiento del pistón se corresponde con el cambio de volumen del líquido. Para las GMBs vírgenes, la mayor parte de los flujos medidos son menores que $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ día}^{-1}$.

Para validar la medida, el flujo superior y el inferior fueron comparados. Teóricamente, estos dos flujos deberían ser el mismo, pero en la práctica, este caso raramente ocurre en las GMBs (Touze-Foltz 2012). Para flujos superiores o iguales $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ día}^{-1}$, el flujo superior y el inferior se consideran iguales cuando la diferencia entre ellos es menor que el 10% del flujo superior.

2. ENSAYOS A NIVEL MICROSCÓPICO

2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE REFLEXIÓN

El ensayo de microscopía óptica de reflexión (MOR) nos permite evaluar el estado superficial de las GMBs a lo largo del tiempo.

Además, mediante MOR se consigue determinar si la dispersión del negro de carbono en la GMB de PEAD del embalse de San Isidro, es correcta o no.

El estudio de las muestras se llevó a cabo mediante un microscopio Leica modelo DMRX, equipado con un sistema automático de fotografía. Las microfotografías fueron tomadas a 40x y 60x con objeto de ver la textura y morfología de las GMBs.

2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El análisis realizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se ha realizado empleando un microscopio electrónico de barrido ZEISS, modelo EVO 50, equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X OXFORD Instruments, modelo INCA Pentafet X3.

Las muestras de naturaleza polimérica por no ser conductoras, fueron metalizadas mediante un recubrimiento conductor de 100 a 200 micras de espesor, obtenido por la evaporación a vacío de una placa de oro-paladio. Este procedimiento se conoce con el nombre de pulverización catódica o “sputtering”. La metalización se realizó de forma automática, con una metalizadora Emitech K550.

Las microfotografías fueron tomadas a 90x y 900x, para obtener una mayor cantidad de detalles superficiales.

2.3. MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS-X

El ensayo de microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (EDX) se realiza con el fin de detectar la presencia de elementos químicos que puedan corresponderse con aditivos añadidos en la formulación de las GMBs. Además, también es posible detectar la presencia de un biofilm depositado sobre la GMB u otros materiales procedentes del entorno del embalse. Este biofilm puede llegar a influir en la durabilidad de la GMB ya que su formación no implica necesariamente la biodegradación del material, puesto que podría llegar a formarse una capa protectora que impida la degradación de la resina.

En este tipo de microanálisis, se detectan y analizan los rayos-X característicos que se producen al impactar un haz de electrones sobre la muestra. Esta radiación de rayos-X es característica de cada elemento, presentando energías y longitudes de onda determinadas.

El estudio de las muestras se realizó mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido ZEISS, modelo EVO 50, equipado con un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X OXFORD Instruments, modelo INCA Pentafet X3.

Las probetas fueron metalizadas mediante un recubrimiento conductor de 100 a 200 micras de espesor, obtenido por la evaporación a vacío de una placa de oro-paladio mediante el método de pulverización catódica o “sputtering”. La metalización se realizó de forma automática, con una metalizadora Emitech K550.

3. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

3.1. ANÁLISIS TÉRMICO SIMULTÁNEO

Los ensayos de análisis térmico realizados en el laboratorio del Ifsttar (Marne-la-Vallée, Francia) permitieron obtener en un mismo ensayo la información que se consigue cuando se realiza el análisis termogravimétrico (TG), el análisis termogravimétrico diferencial (DTG) y el análisis térmico diferencial (ATD) (Figura IV-14).

El análisis TG registra de manera continua la masa de una muestra en atmósfera controlada en función de la temperatura. El análisis DTG mide la variación de la masa con la temperatura. El ATD mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material inerte de referencia.

Mediante estas técnicas se puede realizar un análisis cuantitativo de los productos o aditivos que forman parte de la composición de la GMBs, evaluar la estabilidad térmica del material a lo largo del tiempo y observar los cambios de fase que ocurren con el aumento de la temperatura a lo largo del tiempo.

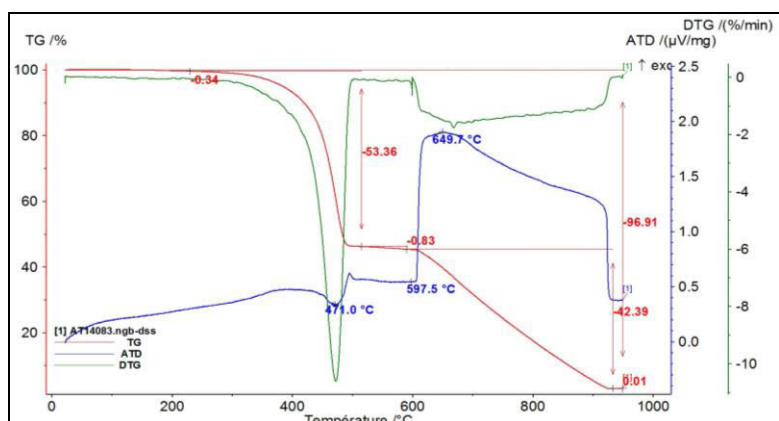


Figura IV-14. Ejemplo de ensayo de análisis térmico con la información de los análisis TG, DTG y ATD en la probeta de EPDM del talud norte coronación a los 15 años.

Las técnicas de análisis térmico fueron utilizadas para el estudio de las muestras de EPDM del embalse de El Boquerón y las muestras de PEAD del embalse de San Isidro. Las probetas analizadas tenían una masa comprendida entre los 30.0 mg y los 40.0 mg.

Los ensayos fueron realizados en atmósfera de nitrógeno desde temperatura ambiente hasta los 600°C, donde se introduce una atmósfera oxidante de aire sintético con el fin de cuantificar el negro de carbono mediante su oxidación, alcanzando los 900 °C en el caso del PEAD y hasta los 1150 °C, en el caso del EPDM.

El caudal de gas utilizado en ambos casos fue de 80 ml/min y la velocidad de calentamiento 10 °C/min.

El equipo utilizado pertenecía a la marca NETZSCH modelo STA 409 C/CD.

3.2. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido o DSC (Differential Scanning Calorimetry) es una técnica de análisis térmico basada en la determinación del flujo calórico diferencial necesario para mantener una muestra del material con respecto a otra muestra de referencia, a la misma temperatura. Esta técnica se basa en el principio de “Balance Nulo de Temperatura”. En este ensayo se representará la variación de energía frente a la temperatura.

El ensayo fue realizado en el laboratorio del Ifsttar (Marne-la-Vallée, Francia). El equipo utilizado fue un DSC Q-100 TA Instruments y los resultados fueron analizados con el programa Universal Analysis 2000.

Esta técnica fue utilizada en este trabajo para analizar la GMB de PEAD del embalse de San Isidro. Dada la versatilidad que ofrece la técnica y el equipo, se utilizó para determinar el tiempo de inducción a la oxidación (TIO) y para determinar la tasa de cristalinidad.

3.2.1. Medida del tiempo de inducción a la oxidación

El valor de TIO se corresponde con el tiempo necesario para que la probeta de PEAD alcance la oxidación, en condiciones isotermas de oxígeno puro. Cuando la probeta de análisis sea una probeta estabilizada con antioxidantes (AO), este TIO se corresponderá con el tiempo necesario para el consumo total de los AO.

La determinación del TIO se realizó de acuerdo a la norma EN 728 (AENOR, 1997). Para realizar este análisis, las probetas de PEAD con masa comprendida entre 5.0 mg y 6.0 mg, se colocaron en cápsulas de aluminio cerradas herméticamente antes de ser calentadas bajo atmósfera de nitrógeno entre los 40 °C y los 200 °C. La velocidad de calentamiento fue de 20 °C/min.

Después de una isoterma de 3 minutos para estabilizar la temperatura, se cambió la atmósfera de nitrógeno a oxígeno, hasta que se alcanzó la oxidación de la probeta. Esta oxidación se observa mediante la aparición de un pico exotérmico en el gráfico de flujo de calor frente al tiempo (Figura IV-15). El caudal de ambos gases, N₂ y O₂, fue siempre de 50 ml/min.

El resultado final de TIO fue definido en minutos, y se corresponde con el tiempo de oxidación de la probeta en la atmósfera oxidante.

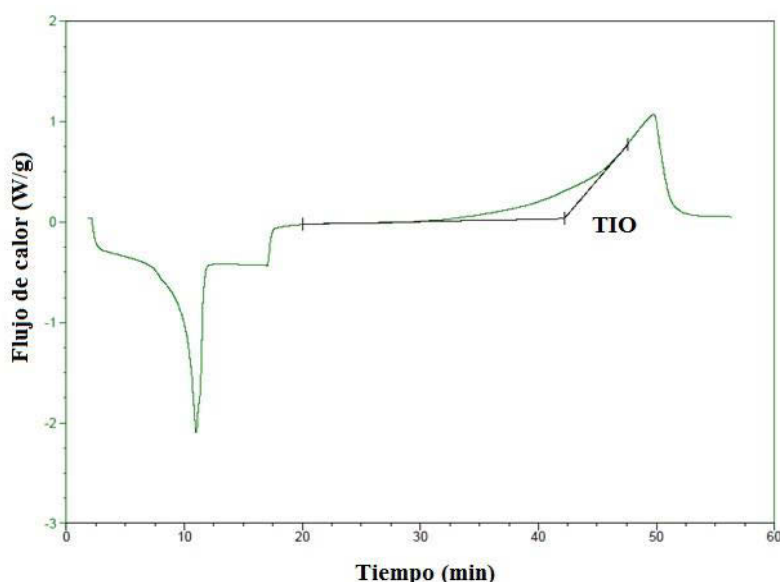


Figura IV-15. Gráfico flujo de calor vs tiempo para determinar el TIO mediante DSC.

3.2.2. Determinación de la tasa de cristalinidad

El envejecimiento en los polímeros se traduce en modificaciones estructurales de las cadenas macromoleculares, resultado de las modificaciones químicas.

La técnica de DSC permite determinar las proporciones de las fases cristalinas y amorfas contenidas en una probeta de PEAD, puesto que permite determinar la entalpía de fusión. La entalpía de fusión es representativa de la cantidad de fase cristalina presente en la probeta.

En este ensayo, una muestra de masa conocida (entre 5.0 - 6.0 mg) se coloca en el equipo de DSC y se calienta a una velocidad de 20 °C/min hasta 200 °C en atmósfera de nitrógeno (caudal 50 ml/min). Posteriormente, el porcentaje de cristalinidad se obtiene como una relación entre el calor de fusión medido y el calor de fusión del PEAD 100% cristalino, 290 J/g (Flory & Vrij 1963).

El calor de fusión de las probetas de PEAD se determinó mediante el gráfico de flujo de calor frente a la temperatura, puesto que la fusión del material es observable por la aparición de un pico endotérmico tal y como se observa en la Figura IV-16.

4. OTROS ENSAYOS

4.1. INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IRTF) se utilizó con el fin de identificar los plastificantes de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, así como los aditivos y/o AO procedentes de las soluciones de extracción de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro. La identificación se basó en el análisis de las bandas de absorción asociadas a ciertas unidades estructurales de la molécula (Ortega & Blanco 1982).

Los análisis fueron realizados en el laboratorio del Ifsttar (Marne-la-Vallée, Francia) con un espectrómetro Nicolet Impact 380 (Figura IV-17).

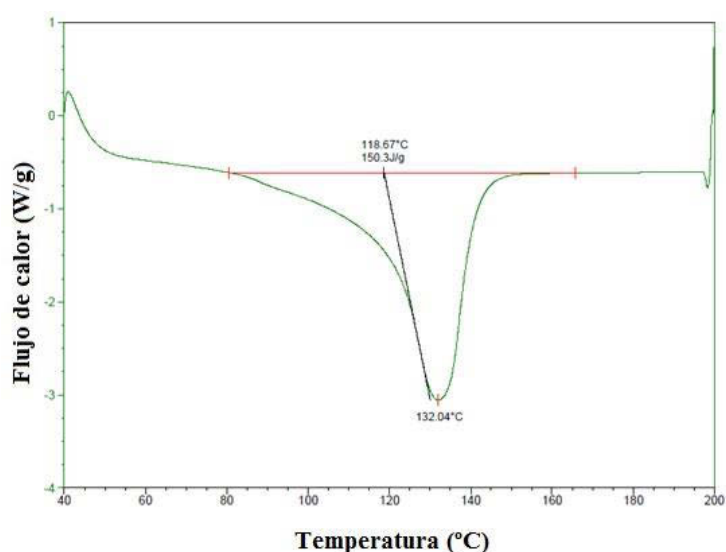


Figura IV-16. Gráfico flujo de calor vs temperatura para determinar la tasa de cristalinidad mediante DSC.

4.1.1. En modo de Reflexión Total Atenuada

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo de reflexión total atenuada (IRTF-RTA) fue la técnica utilizada para el análisis de la GMB de PEAD con el fin de evaluar la oxidación superficial de la GMB. En el caso de la GMB de EPDM, la técnica de IRTF-RTA se utilizó con objeto de identificar algunos de los compuestos que formaban parte de su formulación y/o su posible degradación. La identificación se basa en la presencia de bandas características en el espectro de diferentes grupos orgánicos (Ortega & Blanco 1982).

Los análisis fueron realizados en el laboratorio del Ifsttar (Marne-la-Vallée, Francia) con un espectrómetro Nicolet Impact 380 (Figura IV-17) combinado con ATR Diamant Durascope (Figura IV-18). Los espectros tenían una resolución de 4 cm^{-1} . Todos los espectros fueron analizados utilizando el programa Omnic 3.1 (Thermo Fisher Scientific).



Figura IV-17. Espectrómetro Nicolet Impact 380.



Figura IV-18. ATR Diamant Durascope.

4.2. EXTRACCIÓN DE ADITIVOS DE LA GMB DE EPDM

La extracción realizada en la GMB de EPDM de El Boquerón se llevó a cabo en el laboratorio del Ifsttar (Marne-la-Vallée, Francia). El objetivo de esta extracción era extraer los aditivos de la GMB, analizarlos e identificarlos si fuese posible. Sólo pudo realizarse la extracción en las muestras de 15, 18, 20 y 21 años de exposición de ambos taludes del embalse.

Las probetas objeto de ensayo de 5.0 mg de masa cada una, fueron cortadas en pequeñas porciones de 1 mm x 1 mm para ser añadidas a 200 ml de diclorometano (CH_2Cl_2). Los aditivos fueron extraídos utilizando el método de reflujo a 39.8 °C durante 48 h.

Posteriormente, la solución de extracción fue diluida en CH_2Cl_2 hasta alcanzar un volumen final de 250 ml. De esta forma todas las soluciones de extracción pudieron ser comparadas de forma directa.

4.3. EXTRACCIÓN DE LOS ADITIVOS DE LA GMB DE PEAD

La extracción realizada en la GMB de PEAD del embalse de San Isidro también fue llevada a cabo en el laboratorio del Ifsttar (Marne-la-Vallée, Francia). El objetivo de esta extracción era extraer los aditivos de la GMB, analizarlos e identificarlos si fuese posible. En el caso del PEAD los aditivos a extraer que presentaban un mayor interés eran los AO.

Esta extracción sólo pudo realizarse en las muestras de la GMB de 19 y 22 años de tiempo de exposición en el embalse del talud norte.

Las probetas objeto de ensayo de 5.0 mg de masa cada una, fueron cortadas en pequeñas porciones de 1 mm x 1 mm para ser añadidas a 200 ml de diclorometano (CH_2Cl_2). Los aditivos fueron extraídos utilizando el método de reflujo a 39.8 °C durante 7 días (168 h).

Posteriormente, la solución de extracción fue diluida en CH_2Cl_2 hasta alcanzar un volumen final de 250 ml. De esta forma todas las soluciones de extracción pudieron ser comparadas de forma directa.

4.4. ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE

La espectroscopía UV-Visible (UV-Vis) fue realizada en el laboratorio del Ifsttar de Marne-la-Vallée (Francia) y fue utilizada para determinar la presencia de grupos cromóforos en las soluciones de extracción de las muestras de EPDM del embalse de El Boquerón y de las muestras de PEAD del embalse de San Isidro.

Estas medidas fueron realizadas en un espectrofotómetro UV-Vis Jasco V-630 equipado con esfera integradora (Figura IV-19). Las extracciones fueron medidas en cubetas de cuarzo de 10 mm de trayectoria. Todas las medidas fueron realizadas entre los 190 nm y los 400 nm con un ancho de banda de 2 nm y una velocidad de 400 nm/min.



Figura IV-19. Espectrofotómetro UV-visible Jasco V-630.

La concentración de los compuestos extraídos fue calculada utilizando la ley de Lambert Beer que aparece en la Ecuación IV-9:

Ecuación IV-9. Ley de Lambert Beer.

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \ell C$$

Siendo:

- A_{λ} , la absorbancia a la longitud de onda λ (adimensional).
- ε_{λ} , coeficiente molar a la longitud de onda λ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
- ℓ , la distancia (cm).
- C , la concentración de compuestos en la solución (mol/L).

Las soluciones de extracción de las muestras de PEAD del embalse de San Isidro fueron analizadas mediante esta técnica sin ningún tipo de tratamiento previo. Las soluciones de extracción de las muestras de EPDM del embalse de El Boquerón se analizaron como una dilución 1/10 de los compuestos extraídos en CH_2Cl_2 .

4.5. EXTRACCIÓN DE LOS ADITIVOS DE LA GMB DE PVC-P

La extracción de los aditivos de PVC-P realizada en la GMB de PVC-P del embalse de Barranco de Benijos, es un ensayo que permitió determinar el contenido en plastificantes, resinas y cargas. Esta determinación es de gran importancia por la fuerte dependencia de estos aditivos con la evolución de las propiedades mecánicas y macromoleculares del PVC-P.

Para la realización del ensayo de contenido en plastificantes, se pesaron (1.0 ± 0.2) g de GMB de PVC-P en pequeñas porciones de 1 mm x 1 mm y se pusieron en un cartucho de celulosa que se colocó en un equipo Soxhlet de extracción automática. Los vasos donde fue recogido el plastificante, fueron tarados y colocados en el extractor. Tras bloquear el sistema, se introdujo 70 ml de éter etílico anhidro en cada una de las posiciones de extracción.

En este momento, se puso en marcha el proceso de extracción en el que el éter se llevó a ebullición y se hizo condensar sobre el PVC-P durante dos horas. Posteriormente, el éter remanente se evaporó, los vasos del equipo fueron extraídos e introducidos en el desecador durante 24 horas. Por último, se pesaron de nuevo los vasos para obtener el peso del plastificante y, puesto que el peso

de la muestra introducida era conocido, se pudo calcular su porcentaje en la GMB. Comparando este valor con el de la GMB original, se pudo cuantificar la pérdida de plastificante sufrida por la GMB ensayada.

En este caso, se efectuaron varias medidas simultáneas de cada muestra y se consideró como resultado final la media aritmética de los valores obtenidos. Este procedimiento fue repetido en dos ocasiones para comparar la fiabilidad del resultado obtenido.

El ensayo fue realizado con un equipo Soxhlet Soxtec Avanti 2050 (Foss Tecator), con capacidad para 6 extracciones simultáneas (Figura IV-20) de acuerdo a la norma UNE 104306 (AENOR 2000).



Figura IV-20. Equipo de extracción automática en funcionamiento.

4.6. CROMATOGRAFÍA DE GASES COMBINADA CON ESPECTROMETRÍA DE MASAS

El análisis mediante cromatografía de gases y espectroscopía de masas permitió identificar cada una de las fracciones de los diferentes tipos de plastificantes extraídos y que se utilizaron en la formulación de la GMB de PVC-P del embalse de Barranco de Benijos.

La Cromatografía de Gases (CG) proporciona información del número de componentes presentes en el plastificante, en función de su tiempo de retención, así como la proporción en la que se encuentran. Esta técnica se complementa con la Espectroscopia de Masas (MS), que facilita un espectro por cada uno de los componentes que aparecen en el cromatograma y que permite llegar a la identificación de cada una de las fracciones.

Para la realización de este ensayo se utilizó un cromatógrafo GC Agilent 6890N con una columna capilar de fenilmetilpolisiloxano DB%-MS (30m x 0,25mm x 0,25 μ m) acoplada a un sistema de detector de masas cuadrupolo Agilent 5793 MSD en modo de impacto electrónico.

5. BIBLIOGRAFÍA

- AENOR (2013). EN 495-5. Láminas flexibles para impermeabilización. Determinación de la plegabilidad a baja temperatura. Parte 5: Láminas plásticas y de caucho para impermeabilización de cubiertas.
- AENOR (1997). EN 728. Sistemas de canalización y conducción en materiales plásticos. Tubos y accesorios de poliolefina. Determinación del tiempo de inducción a la oxidación.
- AENOR (2010). EN 1849-2. Láminas flexibles para impermeabilización. Determinación del espesor y de la masa por unidad de superficie. Parte 2: Láminas plásticas y de caucho.
- AENOR (2013). EN 13361. Barreras geosintéticas. Características para su utilización en la construcción de embalses y presas.
- AENOR (2006). EN 14576. Geosintéticos. Método de ensayo para la determinación de la resistencia de barreras geosintéticas poliméricas al agrietamiento por esfuerzos medioambientales.
- AENOR (1996). EN ISO 527-3. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas (ISO 527-3:1995).
- AENOR (2012). EN ISO 1133-1. Plásticos. Determinación del índice de fluidez de materiales termoplásticos, en masa (MFR) y en volumen (MVR). Parte 1: Método normalizado.
- AENOR (2007). EN ISO 12236. Geosintéticos. Ensayo de punzonado estático (ensayo CBR). (ISO 12236:2006).
- AENOR (2011). ISO 34-1. Elastómeros. Caucho, vulcanizado o termoplástico. Determinación de la resistencia al desgarro. Parte 1: Probetas tipo pantalón, angular y de media luna
- AENOR (2011). ISO 7619-1. Caucho vulcanizado o termoplástico. Determinación de la dureza de indentación. Parte 1: Método del durómetro (dureza Shore).
- AENOR (2000). UNE 104306. Materiales sintéticos. Determinación del contenido en plastificantes en láminas de poli(cloruro de vinilo) plastificado, PVC-P, utilizadas en impermeabilización.
- AENOR (2011). UNE 104317. Impermeabilización. Determinación del recorrido del punzón antes de la perforación en geomembranas sintéticas impermeabilizantes instaladas en balsas.
- AFNOR (2006). EN 14150. Geosynthetic barriers - Determination of permeability to liquids.
- Barroso, S. & Ibáñez, J. (2002). *Introducción al conocimiento de materiales*. Cuadernos de la UNED. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Blanco, M., Cuevas, A., Castillo, F. & Aguiar, E. (1996). Puesta a punto de una nueva metodología experimental para la determinación de la resistencia a la perforación de geomembranas sintéticas. *Ingeniería Civil*, **103**, 65-69.
- Cazzuffi, D. (1988) *Geotessili e Geomembrane*, Modulo, October.
- Durin, L., Touze-Foltz, N. & Duquennoi, C. (1998). Water and organic solvents transport parameters in geomembranes. *Proc. 4th International Conference on Geosynthetics*, 249-256, Atlanta, Georgia, USA.
- Eloy-Giorni, C. (1993). Etude des transferts diffusifs dans les geomembranes: mécanismes et mesures à l'aide de traceurs radioactifs. *Thèse de l'université J. Fourier, Grenoble I*, CEA, 174p.
- Flory, P. J. & Vrij, A. (1963). Melting points of linear-chain homologs. The normal paraffin hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, **85**(22), 3548-3553.

- Koerner, R. M. (2005). *Designing with geosynthetics*, Pearson Prentice Hall. 5th Edition.
- Lambert, S. & Touze-Foltz, N. (2000). A test for measuring permeability of geomembranes. *Proc. Eurogeo 2*, 10p, Bologna, Italy.
- Ortega, J.J. & Blanco, M. (1982). *Identificación de compuestos orgánicos por espectroscopia infrarroja*. Publicación CEDEX. Monografía M-4. Editado por Safer. Madrid.
- Pelte, T. (1993). Etude théorique et expérimentale de la fonction étanchéité et du comportement thermique des géomembranes. *Thèse de doctorat de l'université J. Fourier, Grenoble 1*, 253p.
- Rollin, A. L. & Fayoux, D. (2005). Geomembrane Seaming Techniques. In: Rollin, A. & Rigo, J. M. (eds.) *Geomembranes - Identification and Performance Testing*. 1st ed.: Chapman and Hall.
- Rowe, R. K. & Ewais, A. M. (2014). Ageing of exposed geomembranes at locations with different climatological conditions. *Canadian Geotechnical Journal*.
- Rowe, R. K., Sangam, H. P. & Lake, C. B. (2003). Evaluation of an HDPE geomembrane after 14 years as a leachate lagoon liner. *Canadian Geotechnical Journal*, **40**(3), 536-550.
- Touze-Foltz, N. (2012). Performance of geosynthetics for environmental protection in landfills. Keynote Lecture . *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Electronic proceedings of keynote lectures: pp. 29-47; Printed. Vol. 1 pp. XLIX-LXVII., R.B. Servicios Editoriales, S.L., Valencia, septiembre.

Capítulo V

Embalse de El Boquerón

Resultados y discusión (GBR-P de EPDM)

Capítulo V. Embalse de El Boquerón. Resultados y discusión

1. EMBALSE DE EL BOQUERÓN	128
1.1. DESCRIPCIÓN	128
1.2. CLIMATOLOGÍA	129
1.3. GEOLOGÍA	130
1.4. TIPO DE AGUA ALMACENADA	130
1.5. DESCRIPCIÓN DE LA GMB DE EPDM	131
2. TOMA DE MUESTRAS	131
3. RESULTADOS	132
3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES	133
3.1.1. MEDIDA DEL ESPESOR	133
3.1.2. CARACTERÍSTICAS DE TRACCIÓN	133
3.1.3. DUREZA SHORE-A	135
3.1.4. RESISTENCIA AL IMPACTO DINÁMICO Y ESTÁTICO	136
3.1.5. DOBLADO A BAJAS TEMPERATURAS	137
3.1.6. RESISTENCIA DE LA SOLDADURA AL PELADO	138
3.1.7. ENSAYO DE FLUJO	138
3.2. CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS	138
3.2.1. MICROSCOPÍA ÓPTICA DE REFLEXIÓN	139
3.2.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	139
3.3. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN	142
3.3.1. ANÁLISIS DE ELEMENTOS QUÍMICOS	142
3.3.2. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN	144
3.3.3. CUANTIFICACIÓN DE LOS ADITIVOS EXTRAÍDOS	147
3.3.4. EXTRACCIÓN E IDENTIFICACIÓN DE LOS ADITIVOS	148
4. DISCUSIÓN	155
4.1. COMPOSICIÓN	155
4.2. OXIDACIÓN	159
4.3. INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN	161
4.4. VIDA ÚTIL DE LA GMB	163
5. CONCLUSIONES	166
6. BIBLIOGRAFÍA	167

Índice de Figuras

Figura V-1. Embalse de El Boquerón.....	128
Figura V-2. Ubicación geográfica del embalse de El Boquerón en la isla de Tenerife (España).....	129
Figura V-3. Máximo índice UV diario en tiempo despejado (Bournay & UNEP/GRID-Arendal 2007).	130
Figura V-4. Babero de protección de 1.00 mm y GMB de 1.50 mm de EPDM del embalse de El Boquerón. Aparece señalada una toma de muestras de la zona norte coronación.....	131
Figura V-5. Plano de toma de muestras del embalse de El Boquerón.....	132
Figura V-6. Evolución de la medida del espesor en las muestras del talud norte y sur coronación.....	133
Figura V-7. Evolución de la resistencia a la tracción de las muestras norte y sur coronación.....	134
Figura V-8. Evolución del alargamiento en rotura para las muestras del talud norte y sur.....	134
Figura V-9. Evolución de la dureza Shore-A en la GMB de EPDM de El Boquerón.....	136
Figura V-10. Evolución de la resistencia al punzonamiento de la GMB de EPDM.....	137
Figura V-11. Evolución del recorrido del punzón antes de perforar en la GMB de EPDM.....	137
Figura V-12. Evolución de la resistencia de la soldadura por pelado en la GMB de EPDM.....	138
Figura V-13. Microfotografías MOR a 40x del talud norte y sur coronación por la cara externa.....	139
Figura V-14. Microfotografías MOR a 60x del talud norte y sur coronación por la cara externa.....	139
Figura V-15. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur coronación por la cara externa.....	140
Figura V-16. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur coronación a los 20 años por la cara interna.....	141
Figura V-17. Microfotografías MEB a 900x del talud norte y sur coronación por la cara externa.....	141
Figura V-18. Probeta del talud norte coronación a los 21 años para microanálisis por rayos-X.....	142
Figura V-19. Elementos presentes en las probetas analizadas de las muestras talud norte y sur por microanálisis por rayos-X a los 21 años.....	143
Figura V-20. Frústula de Si de diatomea presente en la GMB de EPDM de El Boquerón de probeta del talud sur a los 21 años.....	144
Figura V-21. TG de las probetas de EPDM de la zona norte coronación.....	144
Figura V-22. TG de las probetas de EPDM de la zona sur coronación.....	144
Figura V-23. DTG de las probetas de EPDM de la zona norte coronación.....	145
Figura V-24. DTG de las probetas de EPDM de la zona sur coronación.....	145
Figura V-25. Evolución en el contenido de los aditivos de la GMB de EPDM.....	148
Figura V-26. Extracciones de las muestras de 15 y 18 años de la GMB de EPDM.....	148
Figura V-27. Espectro UV de las extracciones de las muestras de la zona norte de la GMB de EPDM de El Boquerón.....	149
Figura V-28. Espectro UV de las extracciones de las muestras de la zona sur de la GMB de EPDM de El Boquerón.....	149
Figura V-29. Depósitos de las extracciones de la GMB de EPDM de El Boquerón.....	150
Figura V-30. Espectros IRTF-RTA de la parafina pura y del depósito de la extracción de la muestra a los 21 años.....	150
Figura V-31. Banda de absorción normalizada del grupo carbonilo ($1650-1800\text{ cm}^{-1}$) de los aceites extraídos de las probetas de la zona norte de la GMB de EPDM.....	151
Figura V-32. Banda de absorción normalizada del grupo carbonilo ($1650-1800\text{ cm}^{-1}$) de los aceites extraídos de las probetas de la zona sur de la GMB de EPDM.....	152
Figura V-33. I_{CO} de los compuestos extraídos e identificados principalmente como aceites parafínicos de la GMB de EPDM del embalse de El Boquerón.....	153
Figura V-34. ATG de las muestras de GMB de EPDM de 15 años, antes y después de la extracción durante 2 días en CH_2Cl_2	154
Figura V-35. Contenido en aceites parafínicos determinado por ATG.....	155
Figura V-36. Relación entre el contenido en aceites parafínicos y el alargamiento en rotura.....	160
Figura V-37. Resistencia a la tracción inicial y a los 21 años de la GMB de El Boquerón.....	164
Figura V-38. Alargamiento en rotura inicial y a los 21 años de la GMB de El Boquerón.....	165

Índice de Tablas

Tabla V-1. Valores climatológicos normales del aeropuerto Tenerife Norte (1971-2000) (AEMET). ..	129
Tabla V-2. Características de tracción de las muestras extraídas a los 22 años de exposición del talud norte y sur coronación en diferentes zonas.....	135
Tabla V-3. Dureza Shore-A de las muestras extraídas a los 22 años del talud norte y sur coronación...	136
Tabla V-4. Temperatura de degradación del polímero mediante ATD de las muestras extraídas a los 15, 18, 20 y 21 años en las muestras de los taludes norte y sur coronación.....	145
Tabla V-5. Análisis cuantitativo de productos de la GMB de EPDM de El Boquerón, a los 15, 18, 20 y 21 años en las muestras de los taludes norte y sur coronación.....	146
Tabla V-6. Temperaturas T_{50} y $T_{MÁX}$ de las muestras de los taludes norte y sur coronación.....	147
Tabla V-7. Bandas de absorción de la extracción de la muestra de 21 años de exposición.	151
Tabla V-8. Análisis cuantitativo de productos de la GMB de EPDM de El Boquerón, a los 15, 18, 20 y 21 años en las muestras de los taludes norte y sur coronación después de las extracciones con CH_2Cl_2 .	153

Índice de Ecuaciones

Ecuación V-1. Ecuación del contenido de aditivos (C_A).....	147
Ecuación V-2. Ecuación de cálculo del índice de carbonilo (I_{CO}).....	152
Ecuación V-3. Ecuación de cálculo del contenido en aceites (C_{Aceites}).....	154

Capítulo V. Embalse de El Boquerón. Resultados y discusión

1. EMBALSE DE EL BOQUERÓN

1.1. DESCRIPCIÓN

El embalse de El Boquerón (Figura V-1) se encuentra situado en el término municipal de La Laguna (Tenerife, España) (Figura V-2). Su construcción fue planteada en el “Estudio de Viabilidad de Reutilización de las aguas de Santa Cruz y La Laguna (junio 1984)” como regulador de las aguas residuales que se trataban en la Estación Depuradora de Aguas Residuales (EDAR) de Valle Colino. Su construcción fue concluida en 1992; sin embargo, la disponibilidad de aguas blancas en aquel momento en la Comarca Nordeste, llevaron desde un principio a que este sistema se utilice satisfactoriamente con aguas blancas de calidad procedentes principalmente, de cuencas superficiales de diferentes barrancos.

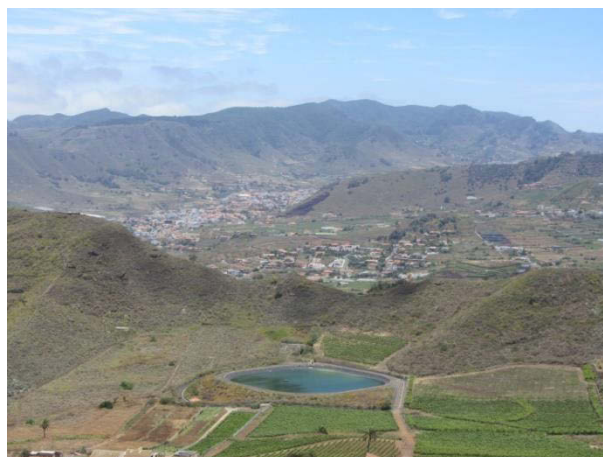


Figura V-1. Embalse de El Boquerón.

Este embalse de materiales sueltos se encuentra impermeabilizado con una geomembrana (GMB) de caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM). La cantidad de material empleado para esta impermeabilización fue 8991 m².

El volumen a máximo nivel del embalse es de 51 747 m³, la altura de coronación es 11 m, el perímetro de coronación es 340.70 m y la cota a la que se encuentra el máximo nivel de embalse es 376 m. La superficie en coronación es 8990.99 m² y en el fondo 2 414.16 m². El caudal de desagüe de fondo es de 0.145 m³, las tomas 0.090 m³ y el aliviadero de 0.273 m³.

El embalse de El Boquerón se cataloga dentro del grupo de “Pequeñas Presas”, atendiendo al Artículo 3 de la Orden del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente de 12 de marzo de 1996, por la que se aprueba el Reglamento Técnico sobre Seguridad de Presas y Embalses (Boletín oficial del Estado número 078 de 30 de marzo de 1996).

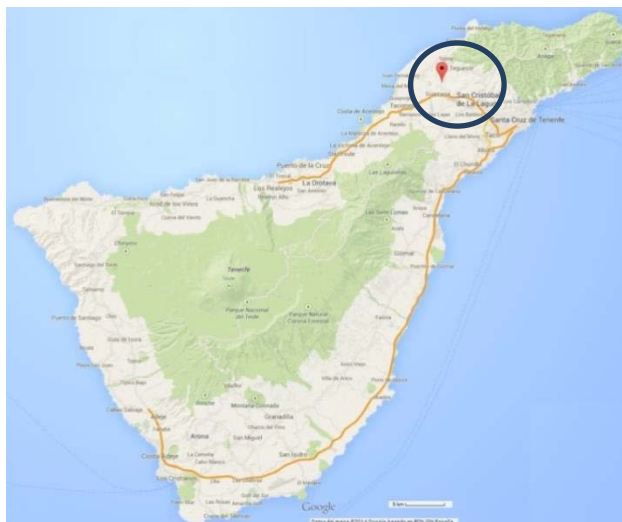


Figura V-2. Ubicación geográfica del embalse de El Boquerón en la isla de Tenerife (España).

1.2. CLIMATOLOGÍA

Los valores climatológicos normales proporcionados por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) que figuran en la Tabla V-1, han sido obtenidos en el aeropuerto Norte de Tenerife dado que es la estación meteorológica más próxima (Altitud: 632 m; Latitud: 28° 28' 39" N; Longitud: 16°19'46" O).

Uno de los factores que más afectan a la durabilidad de los materiales poliméricos es la cantidad de radiación ultravioleta recibida. Las Islas Canarias presentan un índice máximo de radiación UV en día despejado “Alto” (Figura V-3) con valores entre 6.5 y 8.5, considerando una escala de 0.5 a 14.5.

Tabla V-1. Valores climatológicos normales del aeropuerto Tenerife Norte (1971-2000) (AEMET).

INFORMACIÓN CLIMÁTICA	VALORES
Temperatura media anual (°C)	16.5
Media anual de las temperaturas máximas diarias (°C)	20.0
Media anual de las temperaturas mínimas diarias (°C)	12.9
Precipitación anual media (mm)	557
Humedad relativa media (%)	73
Número medio anual de días de precipitación superior o igual a 1 mm	66
Número medio anual de días de nieve	0
Número medio anual de días de tormenta	3
Número medio anual de días de niebla	60
Número medio anual de días de helada	0
Número medio anual de días despejados	46
Número medio anual de horas de sol	2444

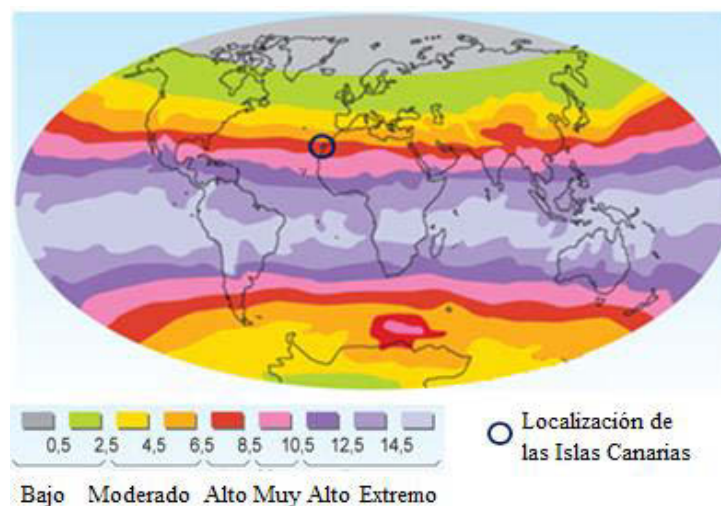


Figura V-3. Máximo índice UV diario en tiempo despejado (Bournay & UNEP/GRID-Arendal 2007).

1.3. GEOLOGÍA

La GMB de EPDM instalada en el embalse de El Boquerón se encuentra colocada sobre un geotextil de protección en contacto con el suelo. En este apartado se presenta una breve descripción geológica puesto que los materiales del sustrato podrían detectarse en los análisis de la GMB así como dar lugar a futuras patologías, como por ejemplo, punzonamientos. Esta descripción pertenece al estudio geológico realizado para la construcción del embalse de El Boquerón.

El vaso del embalse de El Boquerón fue construido sobre unos depósitos de ladera procedentes de una erupción ocurrida en época reciente (Cuaternario), con centro de emisión en la cabecera del valle del mismo nombre, que provocó la formación de potentes depósitos de piedemonte que rellenaron parcialmente el valle en V excavado en las coladas de la serie Basáltica Antigua (Plioceno). Esta serie constituye el sustrato rocoso y los relieves de la zona.

El material de los paramentos del vaso, tanto en la zona excavada como en el dique complementario de cierre, es una mezcla de material arcilloso, de color pardo oscuro, que engloba gran cantidad de cantos basálticos angulosos de tamaño irregular, generalmente centimétricos.

1.4. TIPO DE AGUA ALMACENADA

El tipo de agua almacenada en el embalse de El Boquerón es agua procedente de cuencas superficiales de barrancos, es decir, aguas blancas de calidad. Es importante conocer el tipo de agua embalsada debido a la posible presencia de microorganismos que pudieran repercutir en la durabilidad de la GMB por procesos de biodegradación.

1.5. DESCRIPCIÓN DE LA GMB DE EPDM

La GMB instalada en el embalse de El Boquerón es una GMB homogénea de EPDM de 1.50 mm de espesor. La composición original de la GMB es desconocida, siendo su fabricante Firestone.

Generalmente, una GMB de EPDM está formada por un 25-30% en masa de la resina (etileno, propileno y un dieno), 20-40% de aceites y cargas, 20-40% de negro de carbono y entre un 1-5% de otros aditivos tales como antioxidantes y/o estabilizantes (Koerner et al. 2005).

Este embalse posee un babero de protección (Figura V-4) en la zona más alta de coronación, siendo su GMB de 1.00 mm de espesor y su función, la de proteger la GMB de 1.50 mm situada debajo y facilitar futuras reimpermeabilizaciones.



Figura V-4. Babero de protección de 1.00 mm y GMB de 1.50 mm de EPDM del embalse de El Boquerón. Aparece señalada una toma de muestras de la zona norte coronación.

El tipo de soldadura utilizada durante la construcción para unir los paños de EPDM del embalse de El Boquerón fue un adhesivo de butilo. Las reparaciones posteriores así como la soldadura con material nuevo en las zonas de toma de muestras, fueron realizadas con un tipo cinta no vulcanizada, que origina una soldadura más resistente y homogénea que la anterior.

2. TOMA DE MUESTRAS

Las muestras analizadas en el embalse de El Boquerón fueron tomadas en los taludes de las zonas norte y sur coronación de la GMB de 1.50 mm de espesor. La zona norte del embalse, es decir el talud orientado hacia el sur, siempre recibirá mayor cantidad de radiación solar así como la zona de coronación, por lo que será el talud norte coronación la zona del embalse donde, en principio, la GMB sufrirá una mayor degradación.

En la Figura V-5 aparece un plano del embalse de El Boquerón que recoge la ubicación de las zonas de toma de muestras.

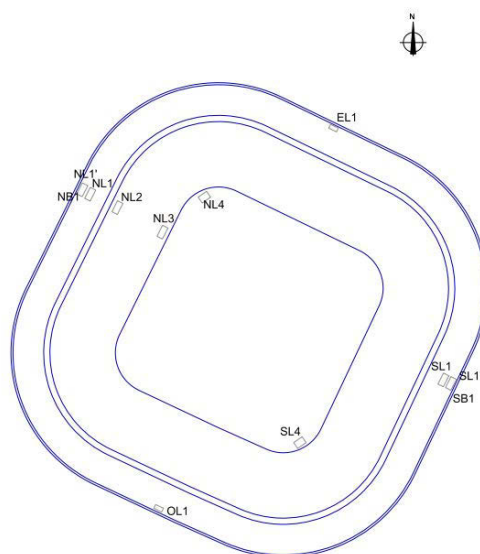


Figura V-5. Plano de toma de muestras del embalse de El Boquerón.

Siempre que ha sido técnica y económicamente viable se ha intentado extraer muestras de las zonas norte y sur del embalse. Sin embargo, no siempre ha sido posible puesto que se trata de un ensayo destructivo.

Es importante mencionar que la GMB de EPDM del embalse de El Boquerón ha sido estudiada durante los 21 años transcurridos desde su instalación por el CEDEX y que continúa instalada en el año 2014 cumpliendo su función en el embalse.

A los 22 años desde su instalación, se extrajeron muestras de diferentes ubicaciones de la zona norte y sur coronación para comparar sus características mecánicas. Estas muestras se correspondían con la lámina del babero de 1.00 mm de espesor de la zona norte (NB1) y la zona sur (SB1) que siempre se encuentran expuestas a las radiaciones solares; las muestra de seguimiento de la zona norte (NL1) y de la zona sur (SL1), siempre expuestas a las radiaciones solares; y una nueva muestra, procedente de la GMB de impermeabilización protegida por el babero y no expuesta a las radiaciones solares de la zona norte (NL1') y de la zona sur (SL1').

3. RESULTADOS

A continuación se exponen los resultados obtenidos en los ensayos realizados a la GMB de EPDM del embalse de El Boquerón. En todos los casos se comparan los resultados obtenidos en la zona norte coronación (con mayor incidencia de radiación solar) con la zona sur coronación. Posteriormente, estos resultados serán interpretados en el apartado de discusión, puesto que las

características mecánicas, serán la consecuencia de la evolución a lo largo del tiempo de las características y cambios físico-químicos y microestructurales.

3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

Las características generales de la GMB de EPDM instalada en el embalse de El Boquerón han sido estudiadas mediante diferentes tipos de ensayos durante los 21 años transcurridos desde su instalación.

3.1.1. Medida del espesor

Los valores obtenidos en la medida del espesor de la GMB de EPDM aparecen representados en la Figura V-6. Las medidas presentaron cierta dispersión en los datos especialmente en los primeros años. De forma general, las muestras analizadas procedentes del talud norte coronación presentaron valores más bajos que las extraídas del talud sur coronación. Se puede observar que la tendencia a lo largo del tiempo es una disminución del espesor en la GMB de EPDM. El valor medio inicial de espesor de la GMB era de 1.50 mm, siendo a los 21 años desde su instalación de 1.23 mm en el talud norte y en el talud sur de 1.40 mm.

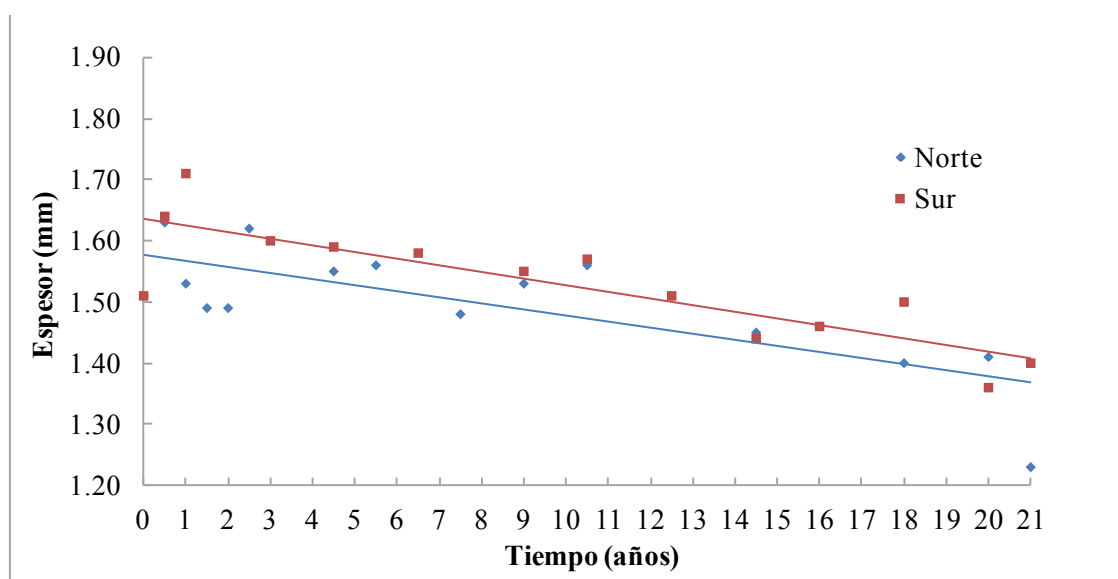


Figura V-6. Evolución de la medida del espesor en las muestras del talud norte y sur coronación.

3.1.2. Características de tracción

Los valores de resistencia a la tracción no cambian de forma significativa a lo largo de tiempo ni en las muestras del talud norte ni en las extraídas en el talud sur, tal y como puede observarse en la Figura V-7, únicamente disminuyen ligeramente. El valor medio inicial de resistencia a la tracción

era de 12.6 MPa, disminuyendo a 10.8 MPa en la zona norte a los 21 años y a 12.2 MPa en la zona sur.

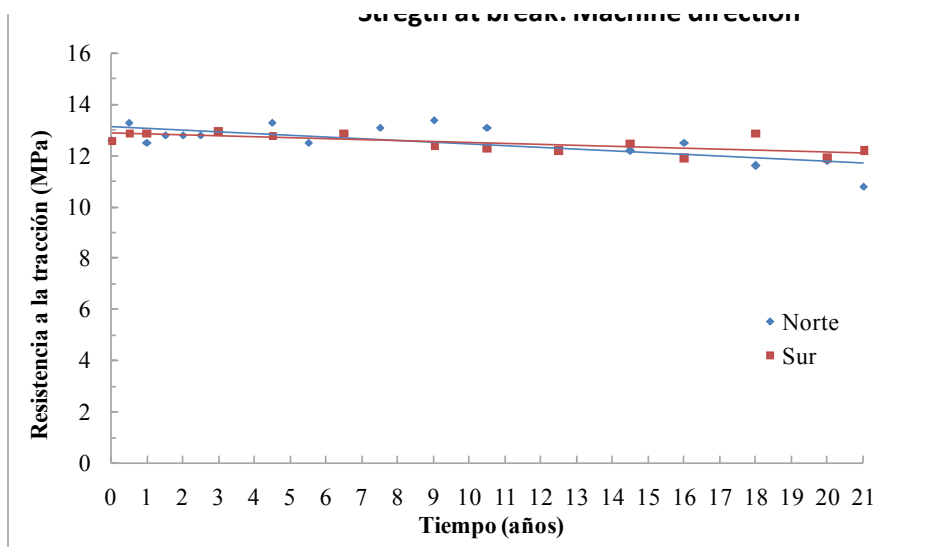


Figura V-7. Evolución de la resistencia a la tracción de las muestras norte y sur coronación.

Es destacable cómo decrecen los valores de alargamiento en rotura en la GMB de EPDM de El Boquerón (Figura V-8), puesto que los valores iniciales de alargamiento de la GMB eran del 527% reduciéndose a los 21 años de exposición hasta un valor de 212% en el talud sur, y hasta un 138% en el talud norte. Los datos de alargamiento en rotura son importantes puesto que determinan la facilidad de la GMB a adaptarse a las diferentes irregularidades del terreno.

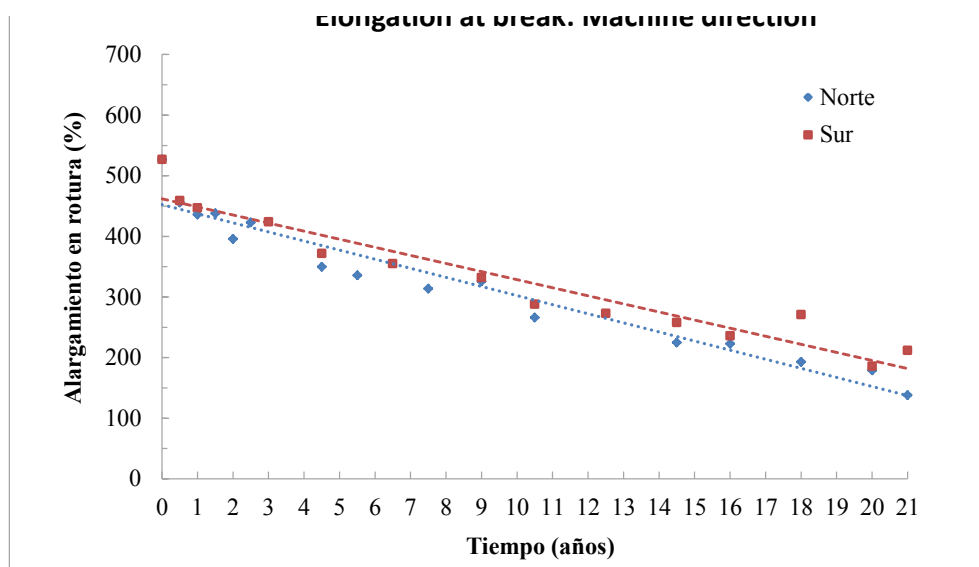


Figura V-8. Evolución del alargamiento en rotura para las muestras del talud norte y sur.

Las características de tracción y alargamiento en rotura fueron determinadas en las muestras extraídas de la inspección a los 22 años de la zona del babero de ambos taludes (NB1 y SB1); zona norte y sur coronación (NL1 y SL1) y zona norte y sur coronación protegidas por el babero (NL1' y SL1').

Los resultados obtenidos de resistencia a la tracción y alargamiento en rotura se muestran en la Tabla V-2. Son especialmente llamativos los resultados obtenidos en el alargamiento en rotura ya que, de un valor inicial de 527% los resultados a los 22 años difieren mucho en todas las muestras.

Los valores más bajos de alargamiento fueron los obtenidos en las muestras del babero (NB1 y SB1), especialmente en la zona norte (129%) aunque es necesario recordar que el espesor de esta lámina era de 1.00 mm y no de 1.50 mm, valor de la lámina del sistema impermeabilizante del embalse.

Los resultados de alargamiento en rotura de la GMB expuesta (NL1 y SL1) y de la GMB no expuesta y protegida por el babero (NL1' y SL1') son muy diferentes. De los resultados mostrados en la Tabla V-2, se obtienen unos valores de reducción del alargamiento en la zona no expuesta del talud norte (NL1') del 31.1% y una reducción del alargamiento en la zona expuesta (NL1) del 68.3%.

De la misma forma, en la zona sur los resultados de alargamiento en rotura disminuyen un 61.9% en la zona expuesta (SL1) y un 48.4% en la GMB no expuesta (SL1').

Tabla V-2. Características de tracción de las muestras extraídas a los 22 años de exposición del talud norte y sur coronación en diferentes zonas.

Característica	Inicial	NB1	NL1	NL1'	SB1	SL1	SL1'
Resistencia a la tracción (MPa)	12.6	9.4	11.7	13.4	11.3	11.8	10.2
Alargamiento en rotura (%)	527	129	167	362	203	201	272

3.1.3. Dureza Shore-A

Los valores de dureza Shore-A presentan una tendencia creciente a lo largo del tiempo como puede observarse en la Figura V-9, siendo ligeramente superiores en las muestras extraídas del talud norte coronación. El valor inicial de dureza Shore-A era de 69. Puede observarse a los 21 años de exposición de la GMB que, mientras la media de los valores de dureza Shore-A de las probetas del talud norte es de 82, el valor medio obtenido para la zona sur es de 79.

Las muestras extraídas a los 22 años de los taludes norte y sur en el babero y en las GMBs expuestas y no expuestas, han podido ser analizadas y su dureza Shore-A fue determinada (Tabla V-3).

El mayor incremento de dureza Shore-A se ha observado en las muestras del babero, tanto de la zona norte (con un valor de 82) como de la zona sur (valor de 78). Además, vuelven a producirse grandes diferencias entre las muestras extraídas de la zona expuesta y no expuesta (cubierta por el babero) de la GMB. De esta forma, los resultados a los 22 años de dureza Shore-A de la GMB no expuesta son muy similares a los valores iniciales, incluso muestran una pequeña reducción,

mostrando la zona norte un valor de 66 y la sur, de 64. Los valores de la zona expuesta tienden a incrementarse de forma significativa a los 21 años, donde se obtuvo un valor de dureza Shore-A de 77 en la zona norte y de 78 en la zona sur.

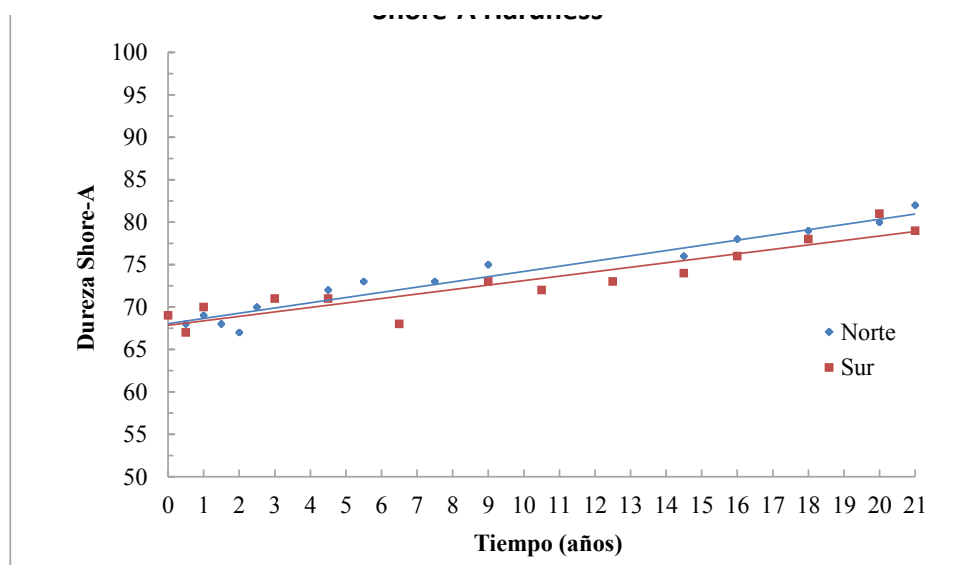


Figura V-9. Evolución de la dureza Shore-A en la GMB de EPDM de El Boquerón.

Tabla V-3. Dureza Shore-A de las muestras extraídas a los 22 años del talud norte y sur coronación.

Característica	Inicial	NB1	NL1	NL1'	SB1	SL1	SL1'
Dureza Shore-A	69	82	77	66	78	78	64

3.1.4. Resistencia al impacto dinámico y estático

El ensayo de resistencia al impacto dinámico fue superado por todas las probetas dado que ninguna de ellas sufrió perforación en la zona de impacto, tal y como se comprobó con una prueba de estanquidad. Además, puede afirmarse que el comportamiento de la GMB de EPDM con respecto al impacto dinámico es mejor con el paso del tiempo. De forma general, la altura desde la cual se lanza el percutor sin causar daño en la GMB decrece a lo largo del tiempo en las GMBs termoplásticas. Sin embargo, en la GMB de EPDM del embalse de El Boquerón, dos años después de su instalación ya conseguía superar los 350 mm exigidos en la norma EN 13 361 (AENOR 2013), llegando a superar incluso los 500 mm como los materiales termoplásticos (Blanco et al. 2012a).

La resistencia al punzonamiento presenta una tendencia a aumentar a lo largo del tiempo como se muestra en la Figura V-10. Por otra parte, el recorrido del punzón antes de perforar decrece ligeramente (Figura V-11). Sin embargo, los valores obtenidos a los 21 años de exposición de la GMB de EPDM (21 mm de valor medio en las probetas del talud norte y 24 mm en las del talud sur) continúan siendo más elevados que los que presentan las GMBs termoplásticas. Una GMB

termoplástica de PVC-P estudiada por Blanco et al. (2012b) presentó valores de recorrido del punzón antes de perforar de 12 mm en el talud norte coronación a los 20 años de exposición.

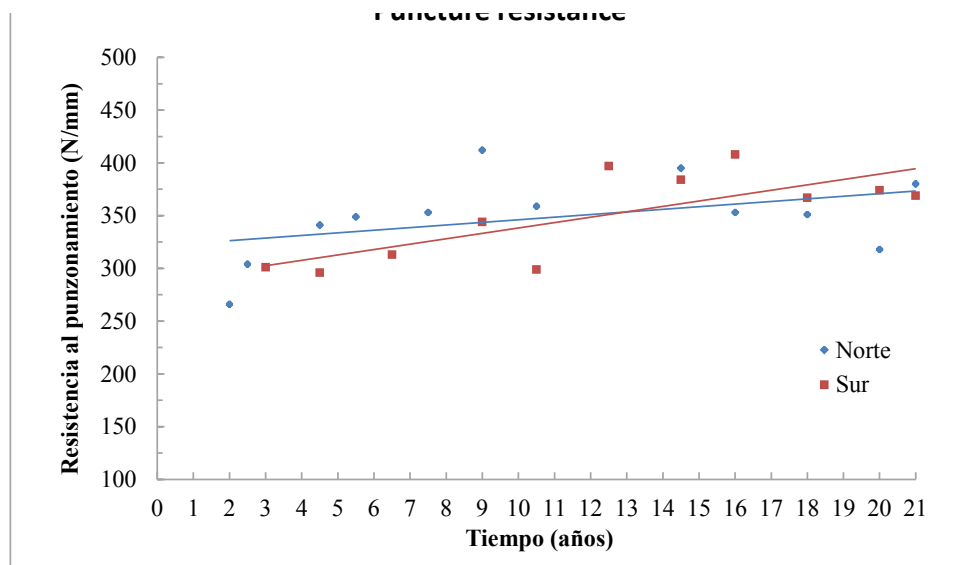


Figura V-10. Evolución de la resistencia al punzonamiento de la GMB de EPDM.

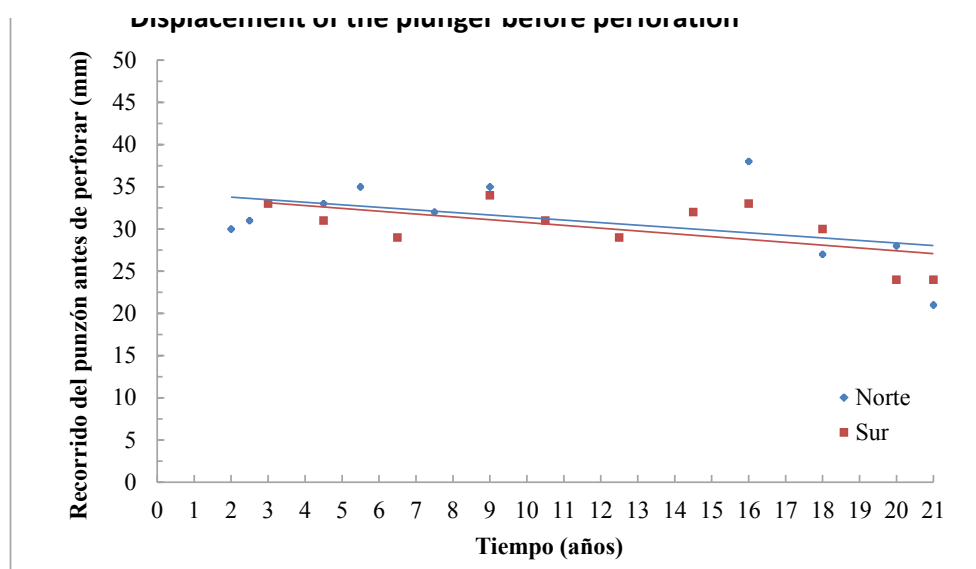


Figura V-11. Evolución del recorrido del punzón antes de perforar en la GMB de EPDM.

3.1.5. Doblado a bajas temperaturas

Todas las probetas de la GMB de EPDM de El Boquerón, tanto de las muestras extraídas en el talud norte como las extraídas en el talud sur, han superado el ensayo de doblado a bajas temperaturas a lo largo del tiempo. Ninguna de las probetas mostró evidencia de fisuras u otro signo de imperfección superficial a lo largo de los 21 años de seguimiento de esta GMB.

3.1.6. Resistencia de la soldadura al pelado

Los resultados obtenidos en el ensayo de resistencia a la soldadura por el método de pelado se presentan en la Figura V-12. Las medidas realizadas son relativamente variables, especialmente en los primeros años. La tendencia que se observa es creciente a lo largo del tiempo, y los valores obtenidos en las probetas del talud sur son más elevados que los del talud norte. Este hecho podría demostrarse cuando se calcula la media de todos los valores obtenidos a lo largo del tiempo, obteniendo para el talud norte un valor medio de resistencia de la soldadura al pelado de 56 N/50 mm y para el talud sur, un valor de 61 N/50 mm.

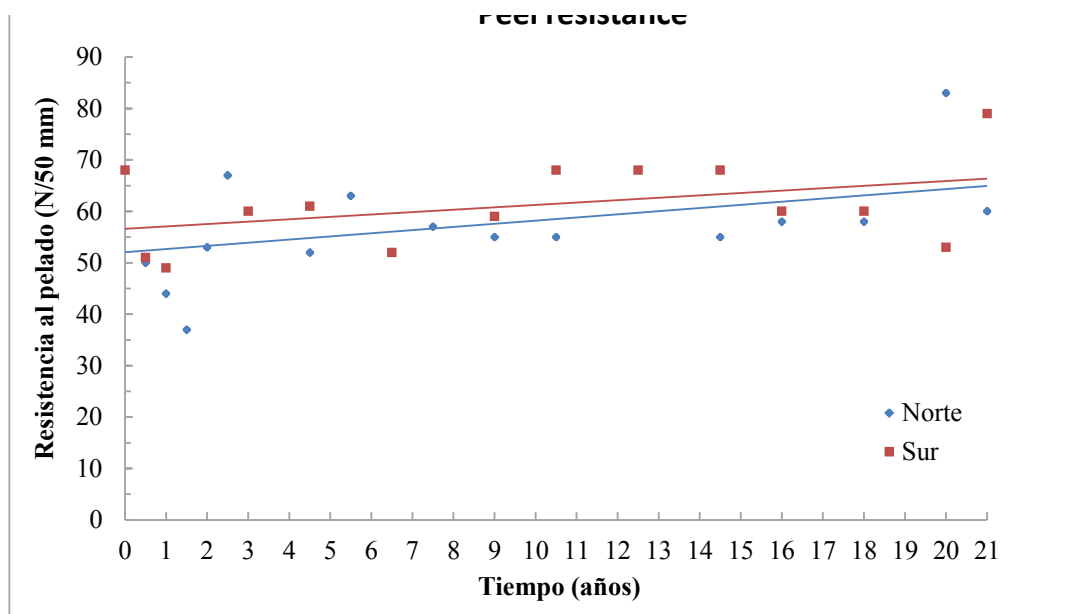


Figura V-12. Evolución de la resistencia de la soldadura por pelado en la GMB de EPDM.

3.1.7. Ensayo de flujo

Las medidas obtenidas en el ensayo de flujo en la GMB de EPDM de El Boquerón fueron inferiores a 10^{-6} m³/m²/día en el flujo superior (9.3×10^{-7} m³/m²/día) y en el flujo inferior (8.9×10^{-7} m³/m²/día). Este resultado es similar a los obtenidos para las GMBs nuevas de EPDM. De esta forma, la GMB de EPDM del talud norte coronación del embalse de El Boquerón ha superado a los 21 años de exposición, los requerimientos establecidos para las GMBs nuevas en Francia, lo cual quiere decir un flujo inferior a 10^{-5} m³/m²/día (AFNOR 2013).

3.2. CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS

Las técnicas microscópicas permiten evaluar el deterioro superficial de la GMB a lo largo del tiempo. Las muestras del talud norte y del talud sur coronación han sido analizadas mediante microscopía óptica de reflexión (MOR) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Durante los primeros años de seguimiento, las diferencias superficiales eran poco importantes, por este motivo

se mostrarán microfotografías con diferencias superficiales evidentes entre ambos taludes a lo largo del tiempo.

3.2.1. Microscopía óptica de reflexión

La Figura V-13 presenta las microfotografías MOR a 40x y la Figura V-14 a 60x de las probetas analizadas a los 20 años en las muestras extraídas de los taludes norte y sur coronación. En ambos casos, se observa una muestra homogénea y uniforme con leves síntomas de deterioro.

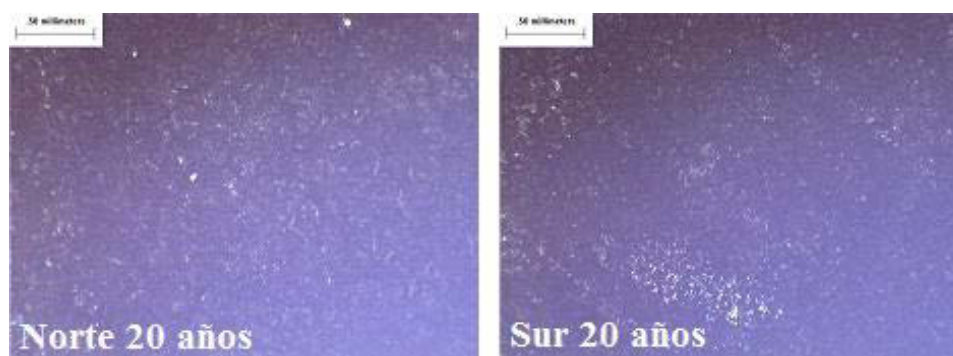


Figura V-13. Microfotografías MOR a 40x del talud norte y sur coronación por la cara externa.

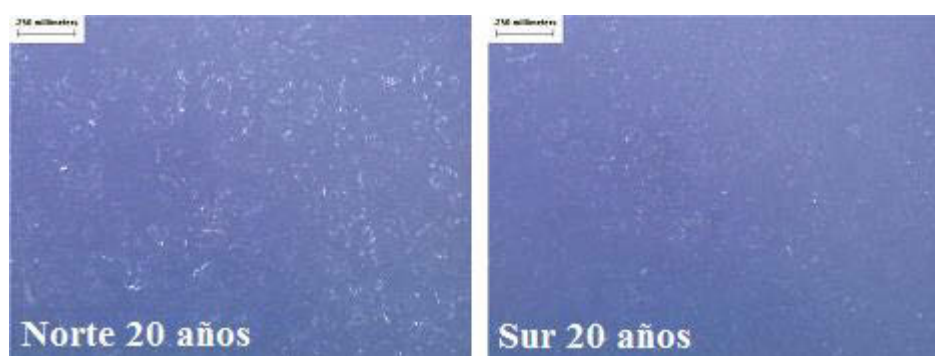


Figura V-14. Microfotografías MOR a 60x del talud norte y sur coronación por la cara externa.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido

La Figura V-15 presenta la evolución superficial de la GMB de EPDM del embalse de El Boquerón, con microfotografías MEB a 90x de las probetas analizadas a los 16, 18 y 20 años en ambos taludes por la cara externa. El deterioro superficial es evidente con la aparición de microgrietas a lo largo del tiempo en ambos taludes. También se observa en la Figura V-15 que las probetas analizadas de las muestras extraídas en talud norte siempre mostraron un deterioro superficial mayor que las del talud sur.

La Figura V-16 muestra dos microfotografías MEB a 90x de las probetas extraídas de las muestras del talud norte y sur coronación por su cara interna (la parte de la GMB no expuesta a la

radiación solar). Estas microfotografías muestran un deterioro superficial menor al que se observó por su cara externa, aunque comienzan a aparecer pequeñas microgrietas.

La Figura V-17 presenta microfotografías MEB a 900x de las mismas probetas que fueron analizadas en la Figura V-15. En ellas se pueden apreciar mejor las microgrietas de la GMB así como la presencia de microalgas o diatomeas.

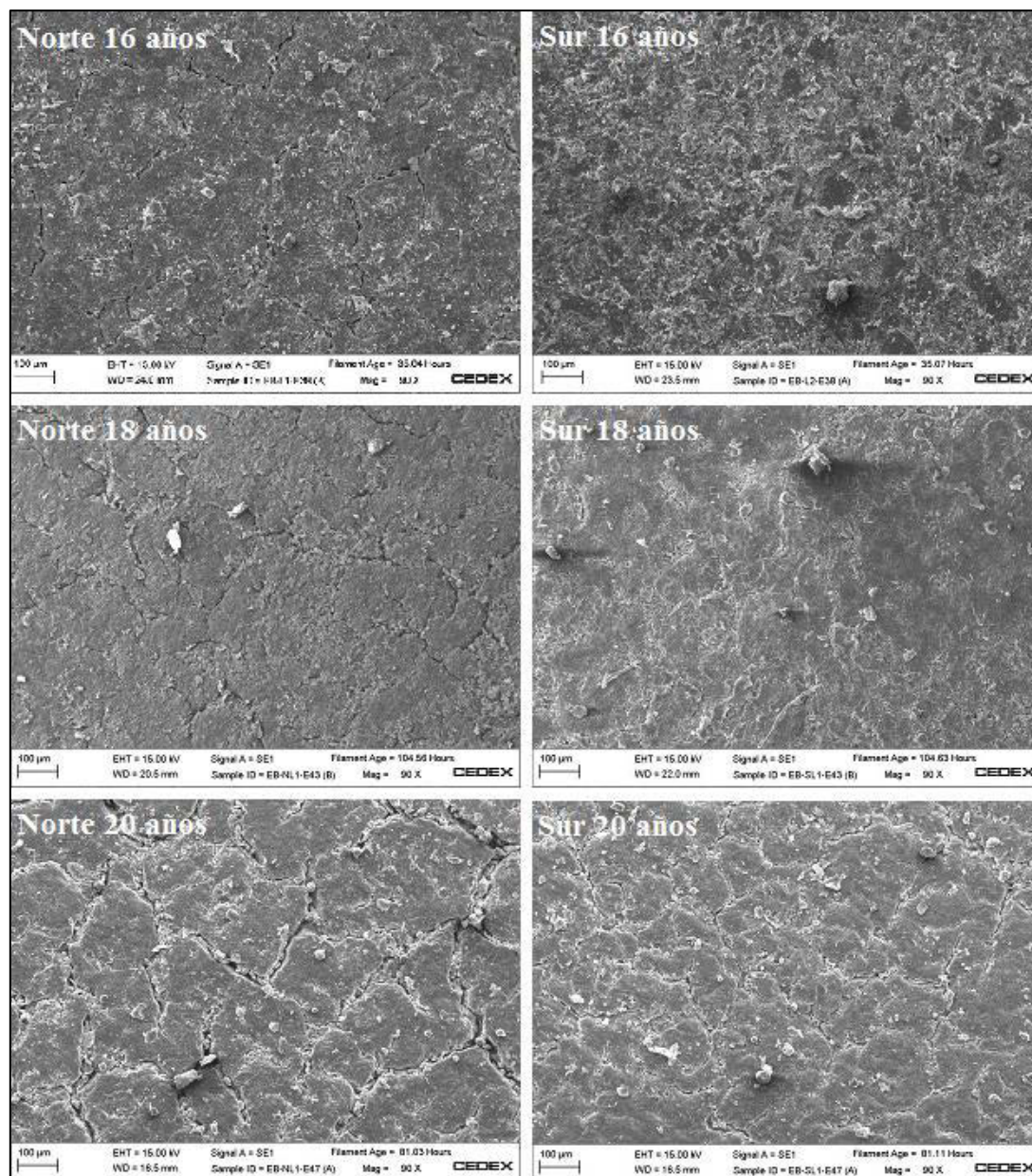


Figura V-15. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur coronación por la cara externa.

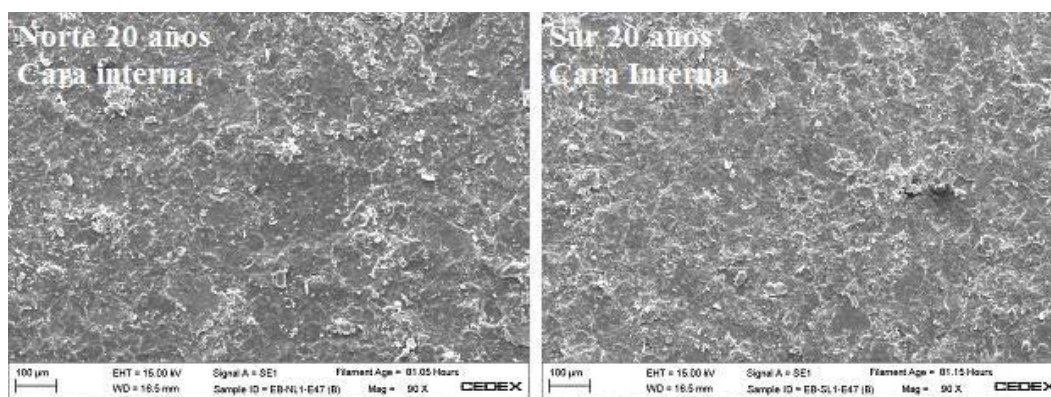


Figura V-16. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur coronación a los 20 años por la cara interna.

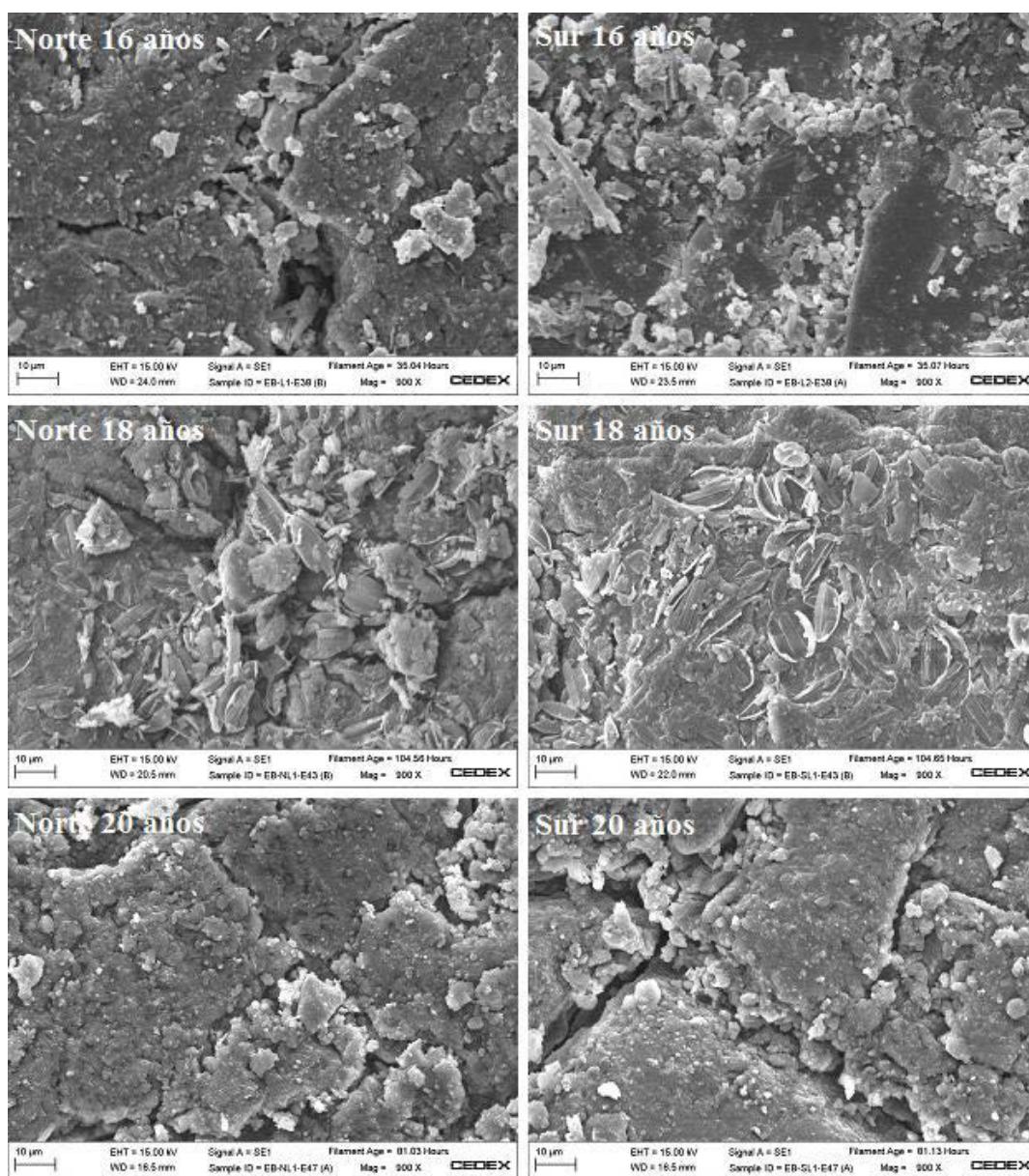


Figura V-17. Microfotografías MEB a 900x del talud norte y sur coronación por la cara externa.

3.3. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN

Las muestras de la GMB de EPDM del embalse de El Boquerón de la zona norte y de la zona sur fueron analizadas para intentar determinar la composición de la misma, puesto que la composición original era desconocida. En primer lugar, se utilizó la técnica de microanálisis por rayos-X para las muestras de la zona norte y sur coronación a los 21 años de exposición, con objeto de identificar elementos químicos relacionados con compuestos de la GMB. Posteriormente, se analizaron las muestras de la GMB mediante análisis térmico. Por último, el análisis de los aditivos se completó mediante la realización de una extracción con un disolvente orgánico a las muestras extraídas a los 15, 18, 20 y 21 años de exposición, con la intención de identificar, cuantificar y/o determinar su composición y la posible degradación de los mismos.

3.3.1. Análisis de elementos químicos

Para la realización del análisis de elementos presentes en la GMB de EPDM de El Boquerón se utilizó la técnica de microanálisis por rayos-X. Para ello, se han escogido una serie de puntos concretos para realizar el microanálisis en una superficie más o menos homogénea y que se considera que corresponde al material original y no a depósitos posteriores sobre la GMB. El punto de microanálisis denominado como “1” en la Figura V-18 es una muestra representativa de la metodología del análisis.

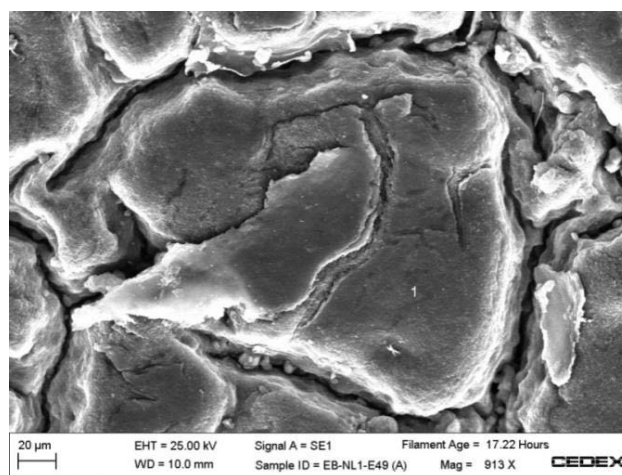


Figura V-18. Probeta del talud norte coronación a los 21 años para microanálisis por rayos-X.

Los resultados obtenidos por la técnica de microanálisis por rayos-X son presentados en el gráfico de la Figura V-19, tanto del talud norte como del sur por las dos caras a los 21 años de exposición de la GMB. Las barras de error muestran gran dispersión en los resultados ya que esta técnica cuantitativa variará dependiendo del punto exacto donde se realice la medición.

Analizando el gráfico de la Figura V-19, se observan elementos que sólo fueron detectados en la cara externa o expuesta. Podemos destacar el azufre (S) con un valor medio de 23.32% en peso de las muestras del talud norte y de 20.37% en peso de las muestras del talud sur y el zinc (Zn), con un

valor medio en el talud norte de 10.34% y en el sur 5.08%. Por lo tanto, la presencia de S y Zn es ligeramente superior en las muestras analizadas en el talud norte que en el talud sur.

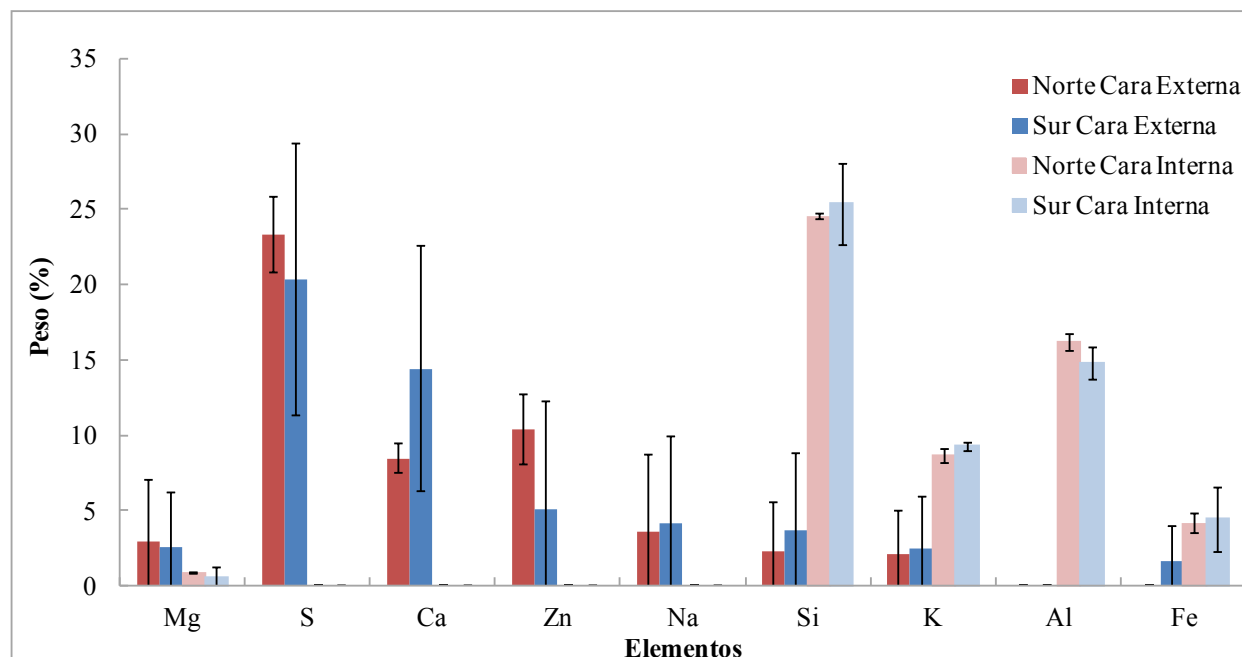


Figura V-19. Elementos presentes en las probetas analizadas de las muestras talud norte y sur por microanálisis por rayos-X a los 21 años

Otros elementos que sólo se detectaron en la cara externa son el calcio (Ca) y el sodio (Na). El Ca presenta valores medios de 8.45% en el talud norte y 14.42% en el sur. Los valores medios de Na son similares en ambos taludes, con un 3.59% en el talud norte y 4.12% en el sur.

Existe un elemento que únicamente se detectó en la cara interna de la GMB, el aluminio (Al), con valores medios de 16.15% en el talud norte y 14.83% en el talud sur.

Otros elementos químicos fueron detectados en la cara externa o expuesta de la GMB y en la cara interna o no expuesta. Estos elementos son el magnesio (Mg), el silicio (Si), el potasio (K) y el hierro (Fe) en diferentes proporciones tal y como se observa en la Figura V-19.

La presencia de microalgas identificadas como diatomeas se ha observado tanto por MEB como por microanálisis por rayos-X en la GMB de El Boquerón. Tras la desaparición de la microalga, las paredes celulares o frústulas de sílice pertenecientes a la misma se depositaron superficialmente y quedaron depositadas como restos en las microfisuras de la GMB tal y como puede verse en la Figura V-20. Realizado el microanálisis por rayos-X en el punto 1, se identificó como 100% Si, componente de la frústula de la microalga.

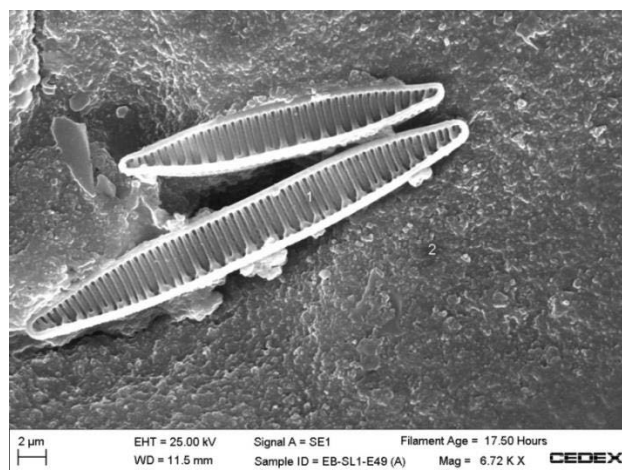


Figura V-20. Frústula de Si de diatomea presente en la GMB de EPDM de El Boquerón de probeta del talud sur a los 21 años.

3.3.2. Análisis de la composición

Como no se conoce la composición de la GMB de EPDM del embalse de El Boquerón, se ha intentado identificar y/o cuantificar los compuestos que forman parte de su formulación mediante técnicas de análisis térmico como: el análisis termogravimétrico (TG), el análisis termogravimétrico diferencial (DTG) y el análisis térmico diferencial (ATD).

Las curvas termogravimétricas (TG) así como las curvas del análisis termogravimétrico diferencial (DTG) de las muestras de la zona norte y sur coronación de la GMB de El Boquerón a los 15, 18, 20 y 21 años de vida útil, se encuentran representadas en la Figura V-21, Figura V-22, Figura V-23 y en la Figura V-24, respectivamente.

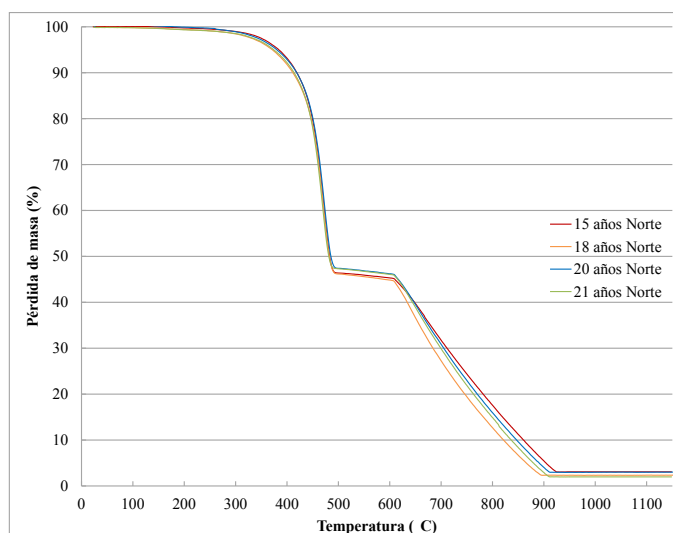


Figura V-21. TG de las probetas de EPDM de la zona norte coronación.

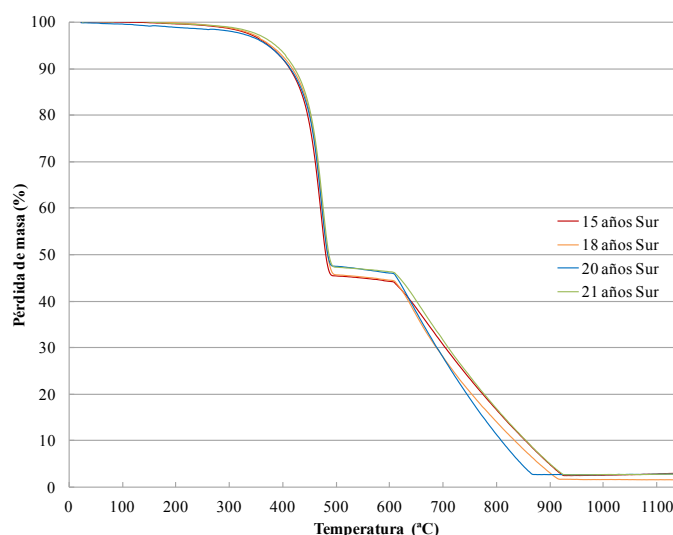


Figura V-22. TG de las probetas de EPDM de la zona sur coronación.

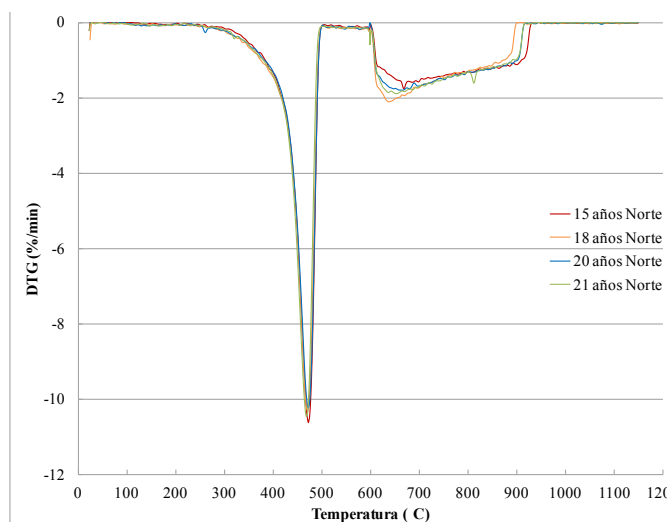


Figura V-23. DTG de las probetas de EPDM de la zona norte coronación.

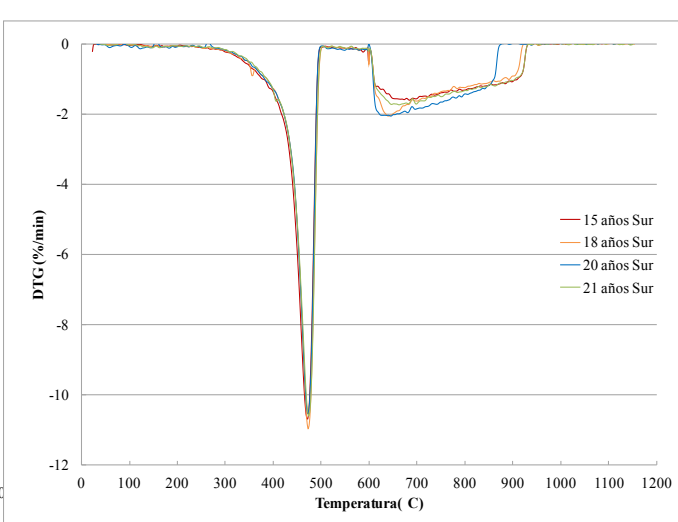


Figura V-24. DTG de las probetas de EPDM de la zona sur coronación.

Los termogramas TG de la Figura V-21 y de la Figura V-22 muestran la presencia de dos compuestos principales, con curvas termogravimétricas muy similares tanto para los análisis de las probetas analizadas de las muestras de la zona norte como para los de la sur.

La Tabla V-4 muestra la temperatura de degradación del polímero evaluada mediante ATD de las probetas de las muestras extraídas de la zona norte y sur coronación.

Tabla V-4. Temperatura de degradación del polímero mediante ATD de las muestras extraídas a los 15, 18, 20 y 21 años en las muestras de los taludes norte y sur coronación.

Tiempo (Años)	Zona	Temperatura de degradación (°C)
15	Norte	471.0
15	Sur	472.1
18	Norte	463.1
18	Sur	460.9
20	Norte	462.9
20	Sur	459.0
21	Norte	469.3
21	Sur	464.2

Las curvas termogravimétricas de la Figura V-21 y la Figura V-22 muestran una curva con dos partes bien diferenciadas. Una primera parte de la curva termogravimétrica (entre los 300 °C y los 500 °C) se corresponde con la degradación del polímero (Tabla V-4), ya que el EPDM se degrada en el rango de temperatura de 450°C a 490°C (Ginic-Markovic et al. 1998).

Además, algunos aditivos podrían descomponerse a la misma temperatura que el elastómero ya que como se ha mencionado anteriormente, una GMB de EPDM consta de un 25-30% en masa de la resina (etileno, propileno y un dieno) (Koerner et al. 2005). Ginic-Markovic et al. (1998) y Paroli

et al. (1991) mostraron en sus trabajos cómo ciertos aceites de tipo parafínico pueden volatilizarse a la misma temperatura que la temperatura de degradación del polímero, ocasionando un solapamiento manifestado en la curva termogravimétrica cuando se utiliza el análisis TG convencional. Para continuar la explicación de los resultados de este apartado, y por las razones explicadas anteriormente, se realiza la suposición de que la primera parte de la curva termogravimétrica se corresponde con la degradación del polímero junto con algunos aditivos.

Posteriormente, con la introducción de la atmósfera oxidante de aire sintético a la temperatura de análisis de 600 °C, se observa una segunda parte de la curva termogravimétrica que indicó el comienzo de la oxidación del negro de carbono hasta los 860-930 °C, que prácticamente se había degradado por completo.

La cuantificación en % en masa de estos compuestos así como el residuo resultante, se muestra en la Tabla V-5. La composición de estos compuestos permanece prácticamente constante a lo largo del tiempo, con una ligera reducción en el porcentaje asignado al polímero junto con algunos aditivos. El porcentaje de negro de carbono se encuentra en torno al 43%.

Tabla V-5. Análisis cuantitativo de productos de la GMB de EPDM de El Boquerón, a los 15, 18, 20 y 21 años en las muestras de los taludes norte y sur coronación.

Tiempo (Años)	Zona	Polímero y aditivos (%)	Negro de Carbono (%)	Residuo (%)
15	Norte	53.36	42.39	0.01
15	Sur	53.90	41.79	0.63
18	Norte	53.24	42.51	0.07
18	Sur	53.22	42.80	0.24
20	Norte	52.28	43.25	0.08
20	Sur	51.22	43.42	0.22
21	Norte	51.93	44.20	0.00
21	Sur	51.99	43.68	0.20

La Tabla V-6 muestra la temperatura a la cual la pérdida de masa es máxima, conocida como $T_{MÁX}$. Dicha $T_{MÁX}$ de degradación de la GMB de EPDM junto con la posible presencia de aditivos que se degraden a la misma temperatura, se obtuvo de los termogramas DTG (Figura V-23 y Figura V-24), encontrándose entre los 468 °C y los 474 °C. Dicha $T_{MÁX}$ es muy similar a la temperatura de degradación del polímero que fue determinada mediante ATD y que se encontraba representada en la Tabla V-4.

La estabilidad térmica de la GMB de EPDM a lo largo del tiempo puede evaluarse mediante la temperatura a la cual la pérdida de masa en el análisis TG es del 50%, conocida como T_{50} . Los resultados representados en la Tabla V-6 muestran que la T_{50} de las muestras de la zona norte y de la

zona sur de coronación de la GMB de EPDM de El Boquerón prácticamente no varía a lo largo del tiempo, encontrándose entre los 480 °C y los 487°C en ambas zonas.

Tabla V-6. Temperaturas T_{50} y $T_{MÁX}$ de las muestras de los taludes norte y sur coronación.

Tiempo (Años)	Zona	$T_{MÁX}$ (°C)	T_{50} (°C)
15	Norte	472.09	482.09
15	Sur	472.08	482.08
18	Norte	472.31	482.30
18	Sur	472.74	482.74
20	Norte	472.28	484.78
20	Sur	472.09	484.60
21	Norte	468.06	480.56
21	Sur	474.32	486.82

3.3.3. Cuantificación de los aditivos extraídos

Las extracciones de los aditivos de la GMB fueron realizadas con diclorometano (CH_2Cl_2) durante 2 días tal y cómo se indica en el Capítulo IV de Metodología Experimental. Posteriormente, por diferencia de pesadas de las probetas antes y después de la extracción y mediante la ecuación del contenido de aditivos (Ecuación V-1), se calculó el contenido total de aditivos extraídos. Este contenido total de aditivos se representa en la Figura V-25.

Ecuación V-1. Ecuación del contenido de aditivos (C_A).

$$C_A (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Siendo:

- C_A , el contenido de aditivos (%).
- m_i , masa inicial de la probeta de EPDM (kg).
- m_f , masa final de la probeta de EPDM (kg).

Los resultados obtenidos de las extracciones de las muestras del talud norte coronación y sur son similares. También se observa la tendencia ligeramente decreciente en el contenido de aditivos extraídos con CH_2Cl_2 , ya que a los 15 años de exposición el valor calculado fue de 22.97% para las probetas del talud norte mientras que para las probetas de la GMB de 21 años de exposición del mismo talud, el contenido calculado fue de 19.99%.

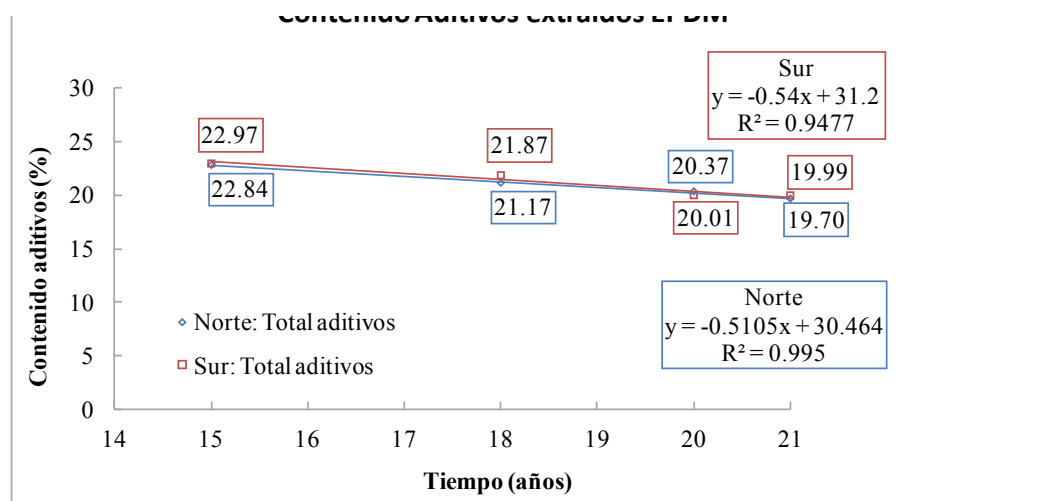


Figura V-25. Evolución en el contenido de los aditivos de la GMB de EPDM.

Es necesario tener en cuenta que muchos aditivos y compuestos pueden ser extraídos con disolventes orgánicos (como el CH_2Cl_2) tales como, aceites parafínicos, activadores, catalizadores, antioxidantes y/o cadenas cortas del polímero que no se encuentran entrecruzadas (Dijkhuis et al. 2009).

3.3.4. Extracción e identificación de los aditivos

Todas las extracciones realizadas con CH_2Cl_2 a la GMB de EPDM presentaron una coloración amarillenta como puede verse en la Figura V-26. La coloración era más intensa cuanto menor había sido el tiempo de exposición de la GMB.



Figura V-26. Extracciones de las muestras de 15 y 18 años de la GMB de EPDM.

3.3.4.1. Análisis de los aditivos por espectroscopía UV-Visible

Las extracciones de la GMB fueron analizadas por espectroscopía UV-visible de la forma descrita en el Capítulo IV de Metodología Experimental tras la dilución en CH_2Cl_2 de las mismas.

Los espectros UV de las soluciones de extracción mostraron una banda de absorción entre los 260-265 nm. Los espectros de las extracciones de 15, 20 y 21 años de exposición de la GMB en la zona norte (Figura V-27), así como los espectros de las extracciones de 15, 18 y 21 años de

exposición de la zona sur (Figura V-28), parecen no mostrar evolución y su concentración podría decirse que es prácticamente la misma para todas las extracciones puesto que presentan valores de absorbancia similares.

Sin embargo, las soluciones de extracción de las muestras de 18 años del talud norte y del talud sur a los 20 años mostraron valores de absorbancia inferiores asociados a concentraciones menores de alguno de los aditivos extraídos con CH_2Cl_2 .

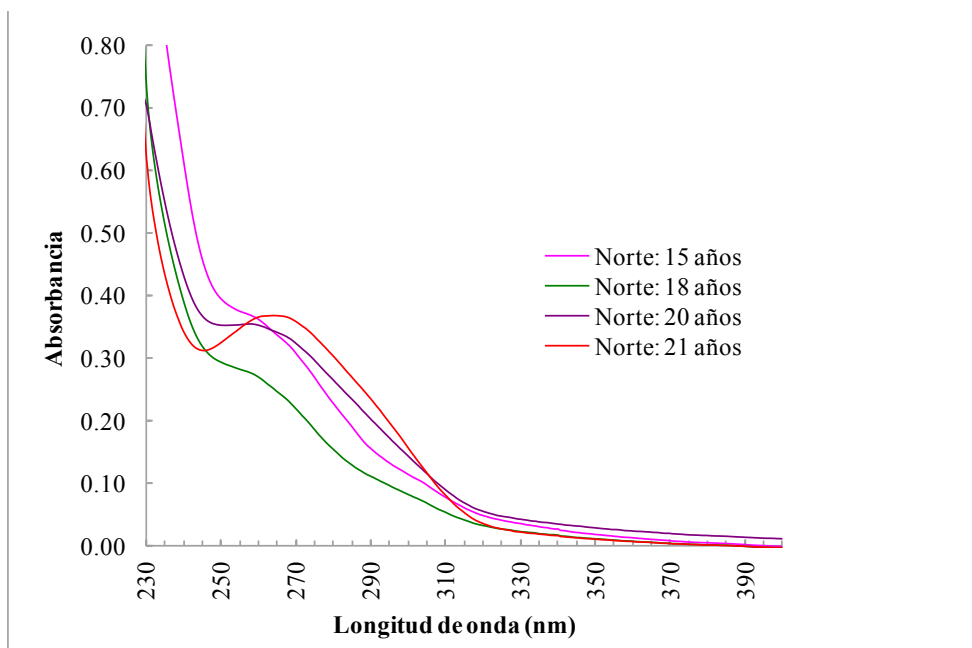


Figura V-27. Espectro UV de las extracciones de las muestras de la zona norte de la GMB de EPDM de El Boquerón.

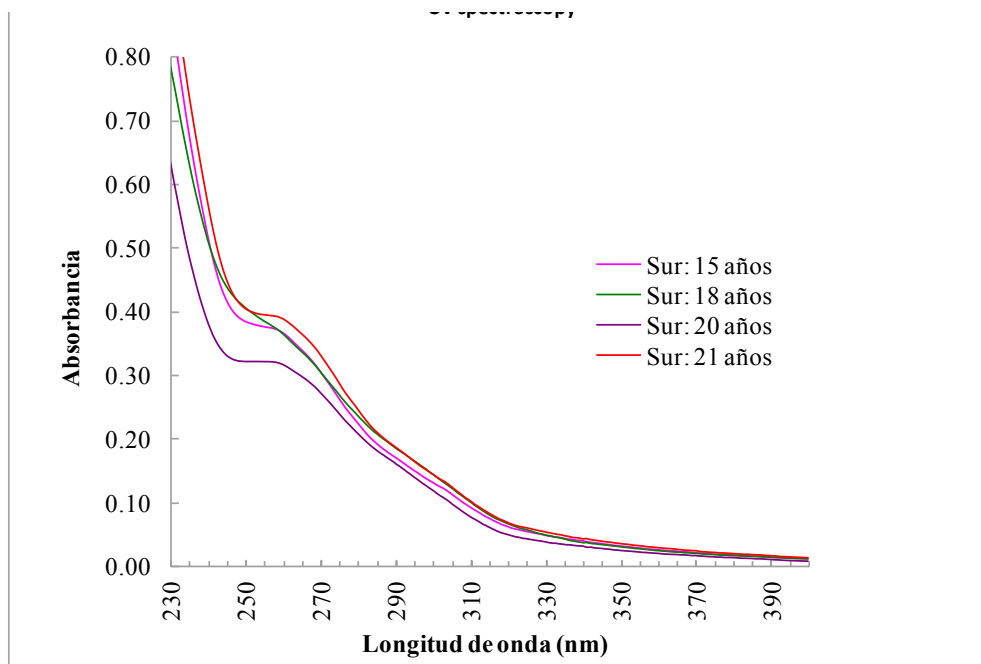


Figura V-28. Espectro UV de las extracciones de las muestras de la zona sur de la GMB de EPDM de El Boquerón.

3.3.4.2. Identificación de los aditivos por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo de reflexión total atenuada (IRTF-RTA)

Las soluciones de la extracción de la GMB de EPDM de El Boquerón se dejaron evaporar a temperatura ambiente, resultando los depósitos de los compuestos extraídos que se muestran en la Figura V-29.



Figura V-29. Depósitos de las extracciones de la GMB de EPDM de El Boquerón.

Estos depósitos fueron analizados por IRTF-RTA. El espectro de la extracción de la muestra de 21 años del talud norte se encuentra representado en la Figura V-30 como referencia. Las bandas de absorción representativas se representan en la Tabla V-7. Todos los espectros analizados fueron normalizados con respecto a la banda de mayor absorbancia a 2920 cm^{-1} .

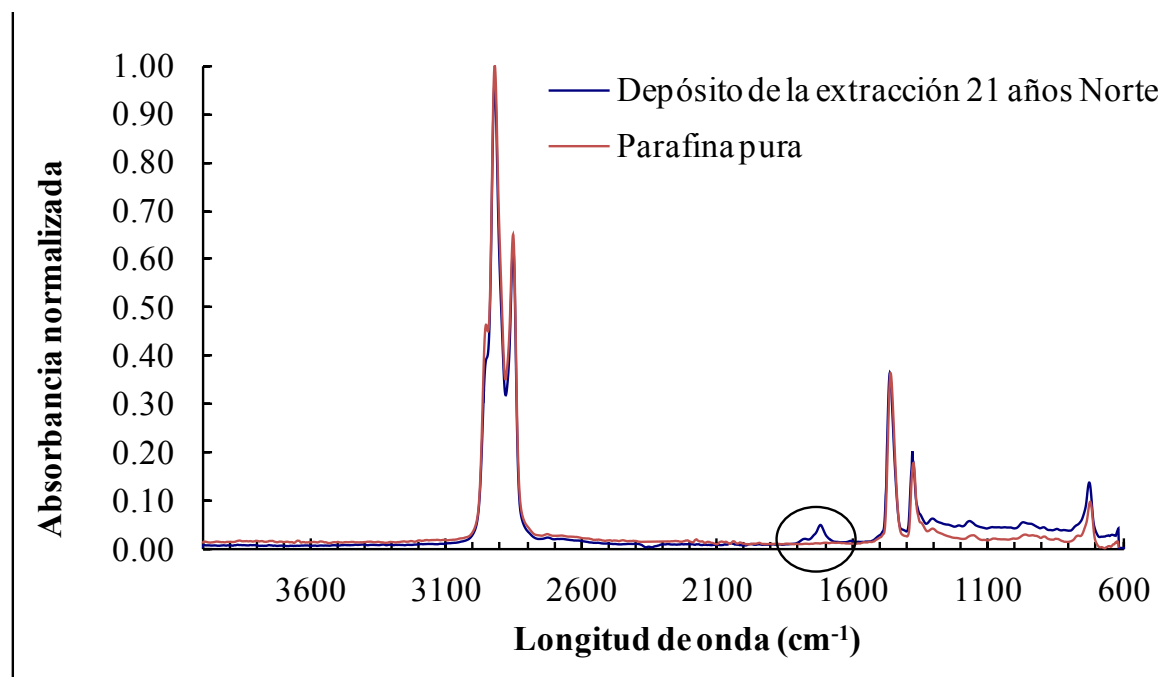


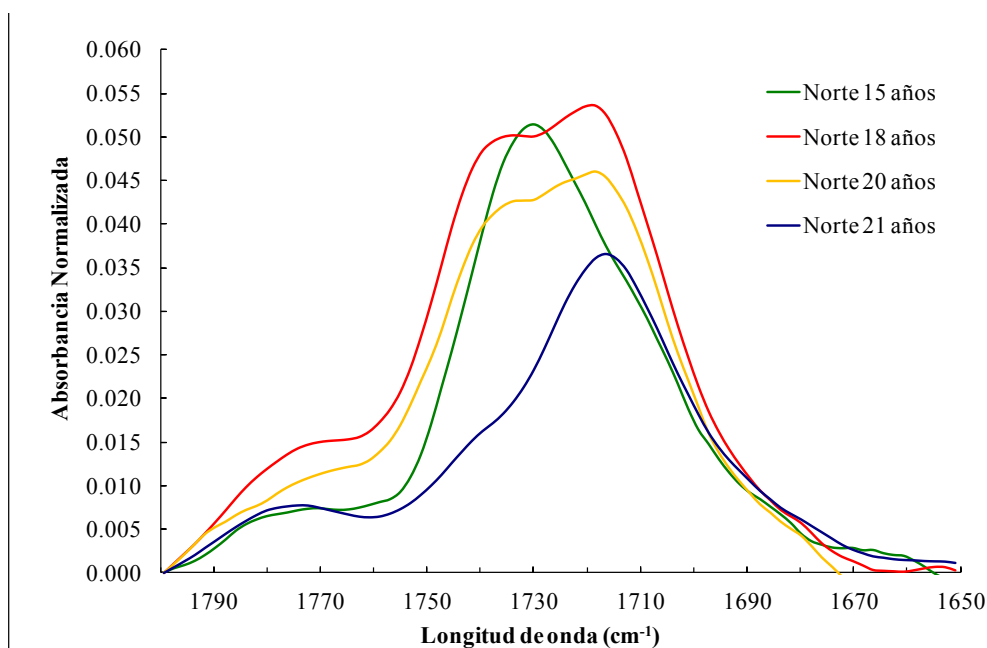
Figura V-30. Espectros IRTF-RTA de la parafina pura y del depósito de la extracción de la muestra a los 21 años.

Tabla V-7. Bandas de absorción de la extracción de la muestra de 21 años de exposición.

Longitud de onda (cm^{-1})	Grupo químico
2850-3000	Vibración de tensión del metileno y del metilo
1375	Vibración de flexión simétrica del metilo
1455	Deformación de tijera del metileno
1650-1800	Vibración de tensión del grupo carbonilo
720	Deformación de balanceo del metileno

En la formulación del EPDM pueden emplearse diferentes tipos de aceites como parafínicos, nafténicos y aromáticos (Pistor et al. 2010). Después de los análisis mediante IRTF-RTA, los compuestos extraídos de todas las extracciones realizadas en las muestras de la GMB de EPDM de El Boquerón (tanto del talud norte como del talud sur coronación) fueron identificados principalmente como aceites parafínicos. Así en la Figura V-30 puede verse el análisis de la extracción a los 21 años con un espectro de parafina pura.

Las bandas características en el rango entre $1650\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, han sido identificadas como el grupo carbonilo (C=O), e indican que existe una oxidación en los compuestos extraídos e identificados principalmente como aceites parafínicos. La oxidación se ha producido tanto en los aceites de las extracciones de las probetas de la zona norte como en los de la zona sur. En la Figura V-31 puede observarse la evolución del grupo carbonilo en los aceites extraídos de las probetas de la zona norte coronación, siendo la muestra más oxidada la extraída a los 18 años. De la misma forma, en la Figura V-32 puede observarse la evolución del grupo carbonilo en los aceites extraídos de las muestras del talud sur, siendo la muestra más oxidada la extraída a los 20 años.

**Figura V-31. Banda de absorción normalizada del grupo carbonilo ($1650\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) de los aceites extraídos de las probetas de la zona norte de la GMB de EPDM.**

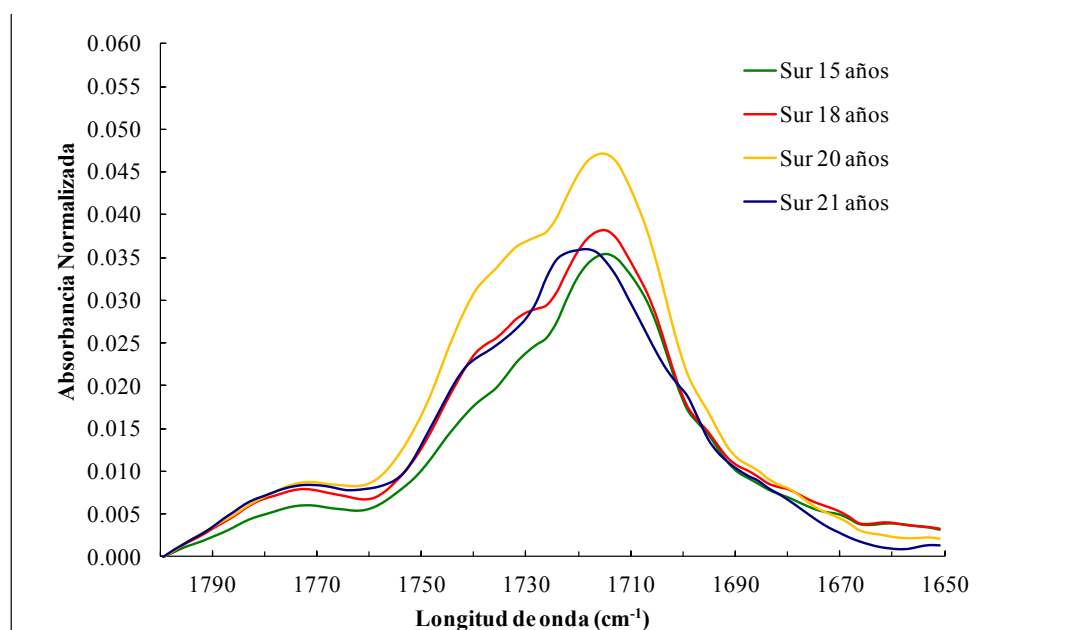


Figura V-32. Banda de absorción normalizada del grupo carbonilo (1650-1800 cm^{-1}) de los aceites extraídos de las probetas de la zona sur de la GMB de EPDM.

Con el objetivo de cuantificar el grado de oxidación de los compuestos extraídos e identificados principalmente como aceites parafínicos, se ha calculado el índice de carbonilo (I_{CO}). En este trabajo el I_{CO} es considerado como la relación entre la banda de absorción del grupo carbonilo (1650-1800 cm^{-1}) y la banda correspondiente a las vibraciones de tensión del CH_2 y CH_3 de las cadenas alifáticas (2850-3000 cm^{-1}), tal y como viene descrito en la Ecuación V-2:

Ecuación V-2. Ecuación de cálculo del índice de carbonilo (I_{CO}).

$$I_{\text{CO}}(\%) = \frac{\text{Área de la banda del grupo carbonilo (1650 – 1800 } \text{cm}^{-1}\text{)}}{\sum \text{Área de las bandas espectrales entre 2850 y 3000 } \text{cm}^{-1}} \times 100$$

Siendo:

- I_{CO} = Índice de carbonilo (adimensional).

Los resultados obtenidos tras el cálculo mediante la Ecuación V-2 del I_{CO} de los compuestos extraídos e identificados principalmente como aceites parafínicos, se representan en la Figura V-33. Los I_{CO} de los aceites parafínicos de las extracciones de la zona norte presentaron valores más elevados, lo que indica una mayor oxidación. La tendencia en los valores de la zona norte y la zona sur parece similar. Los aceites parafínicos que presentaron valores de I_{CO} más elevados en la zona norte fueron los extraídos de la muestra de 18 años y en la zona sur de la muestra expuesta durante 20 años.

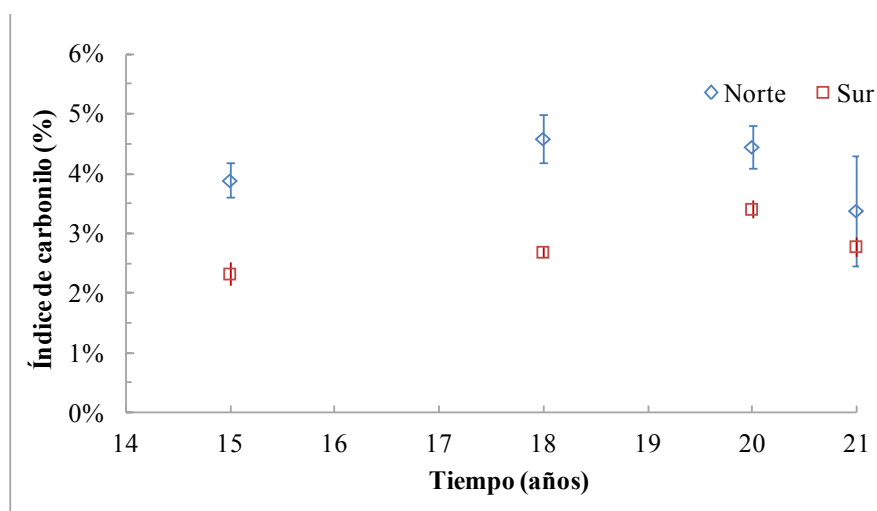


Figura V-33. I_{CO} de los compuestos extraídos e identificados principalmente como aceites parafínicos de la GMB de EPDM del embalse de El Boquerón.

3.3.4.3. Cuantificación de los compuestos extraídos mediante análisis térmico

Las probetas de GMB a las que se les realizó la extracción de aditivos en CH_2Cl_2 , fueron introducidas en la termobalanza para el análisis TG de los compuestos. De esta forma, se obtuvo el contenido en polímero en % en masa sin los aditivos que fueron extraídos con CH_2Cl_2 , identificados principalmente como aceites parafínicos. Estos resultados se muestran en la Tabla V-8.

La tendencia del contenido en % en masa del polímero a lo largo del tiempo es más o menos constante y en torno al 40% en todos los casos. Con respecto al contenido en negro de carbono podría parecer que los % son más elevados después de la extracción que antes, pero hay que tener en cuenta que su consumo se ajusta en % al contenido del polímero. Sin embargo, la pendiente en su consumo es más suave y la temperatura a la que se llega a consumir todo el negro de carbono es más elevada, tanto en la zona norte como en la sur y que superó en todos los casos los 1000 °C.

Tabla V-8. Análisis cuantitativo de productos de la GMB de EPDM de El Boquerón, a los 15, 18, 20 y 21 años en las muestras de los taludes norte y sur coronación después de las extracciones con CH_2Cl_2 .

Tiempo (Años)	Zona	Polímero (%)	Negro de Carbono (%)	Residuo (%)
15	Norte	39.91	55.44	0.13
15	Sur	40.70	54.89	0.17
18	Norte	40.21	54.75	0.26
18	Sur	41.32	54.89	0.20
20	Norte	39.24	55.18	0.22
20	Sur	39.91	54.66	0.19
21	Norte	40.35	55.32	0.04
21	Sur	40.37	54.76	0.07

En la Figura V-34 se observa el análisis TG de la GMB de 15 años instalada en el talud norte coronación antes y después de la extracción. Además, considerando la hipótesis de que la volatilización de los aceites parafínicos se solapa en la curva termogravimétrica con la de degradación del polímero (Ginic-Markovic et al. 1998 y Paroli et al. 1991), esta Figura V-34 nos muestra un gráfico ilustrativo de cómo se ha determinado el contenido en aceites parafínicos.

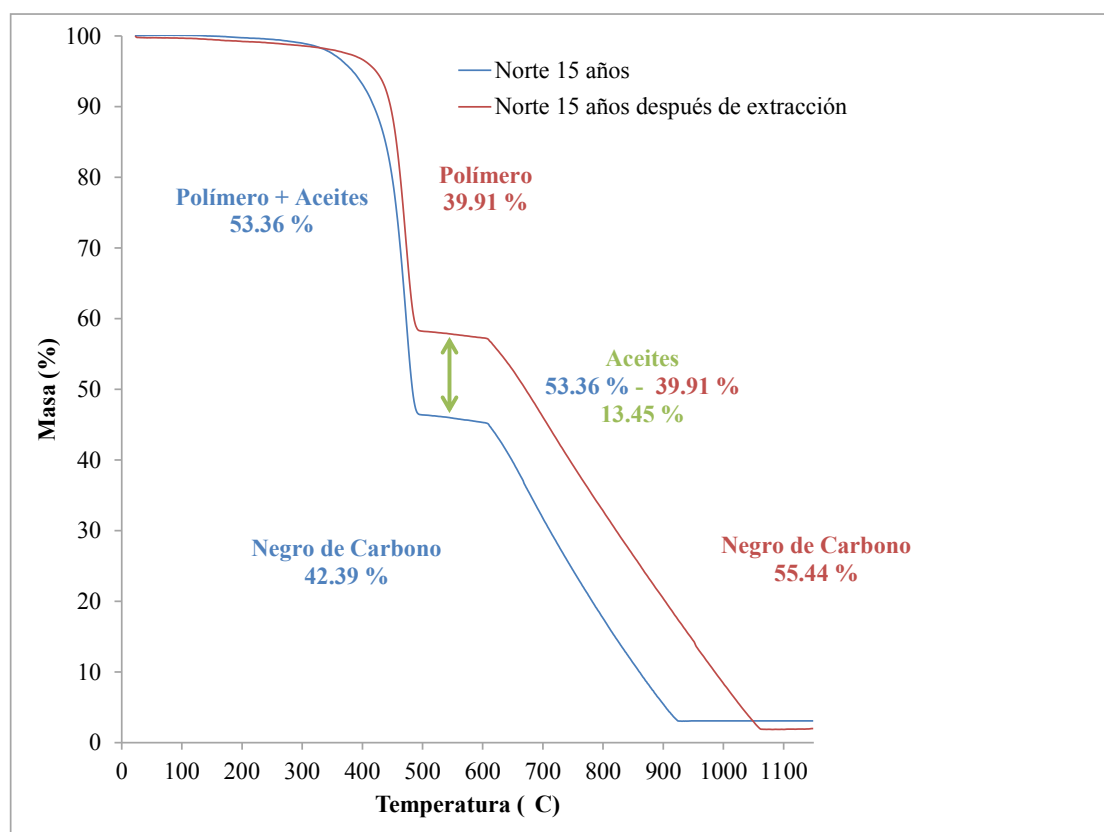


Figura V-34. ATG de las muestras de GMB de EPDM de 15 años, antes y después de la extracción durante 2 días en CH_2Cl_2 .

Aplicando la Ecuación V-3, se ha determinado el contenido en aceites parafínicos. Este contenido es inferior al calculado por diferencia de pesadas con las probetas de EPDM antes y después de la extracción con CH_2Cl_2 (Figura V-35). Por lo tanto, otro tipo de compuestos habían sido extraídos junto con los aceites parafínicos.

Ecuación V-3. Ecuación de cálculo del contenido en aceites (C_{Aceites}).

$$C_{\text{Aceites}}(\%) = [(Pérdida de masa polímero + aceite) - (pérdida de masa polímero)] \times 100$$

Siendo:

- C_{Aceites} = Contenido en aceites (adimensional).

El contenido en aceites parafínicos es bastante similar en ambos taludes como puede verse en la Figura V-35, con valores entre el 13.5% y el 11.30%. Puede observarse una ligera tendencia decreciente a lo largo del tiempo.

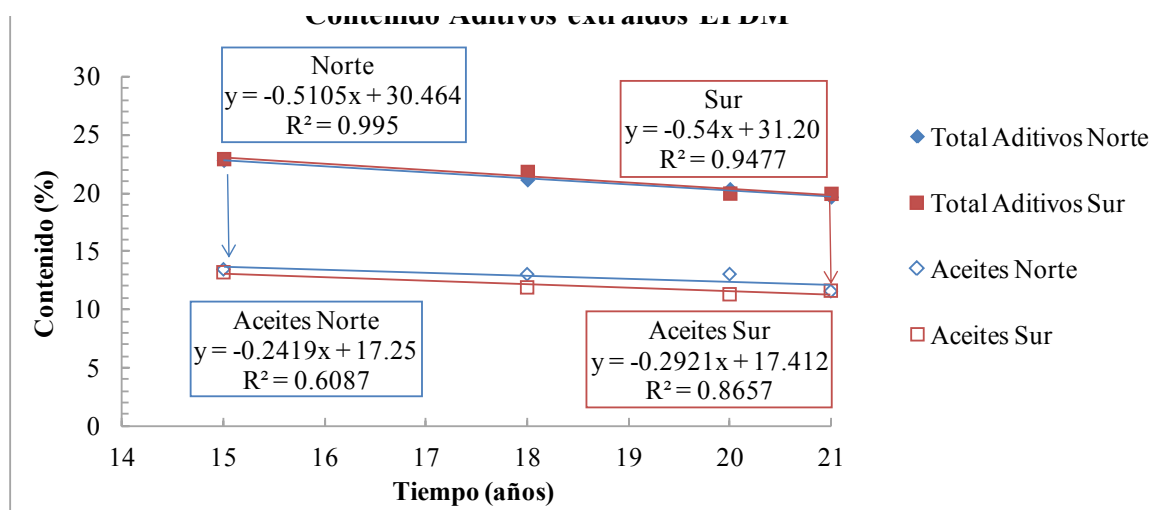


Figura V-35. Contenido en aceites parafinicos determinado por ATG.

4. DISCUSIÓN

4.1. COMPOSICIÓN

Utilizando la técnica de microanálisis por rayos-X, es difícil discernir si los elementos identificados pertenecen a compuestos que son parte de la formulación de la GMB o se corresponden con pequeños depósitos de material procedente del sustrato del vaso del embalse. Cabe citar que la GMB de El Boquerón es homogénea, por lo que en su origen, la GMB debería presentar los mismos elementos por ambas caras.

Dos elementos químicos característicos de la formulación de la GMB de EPDM han sido identificados con esta técnica: el azufre (S) y el zinc (Zn) (Figura V-19). El S es utilizado como el agente de curado y el Zn, en su forma oxidada de ZnO, como activador en la vulcanización (Heideman et al. 2005).

La detección de estos dos elementos únicamente por la cara externa y que su presencia sea más significativa en el talud norte que en el talud sur, podría deberse al diferente grado de oxidación de la GMB (esta hipótesis será explicada en el apartado siguiente).

La presencia de calcio (Ca) únicamente por la cara externa, junto con el S y el Zn, podría deberse a la utilización del CaO como desecante en la vulcanización en continuo (Ginic-Markovic et al. 1998).

Es complicado el análisis de la procedencia del resto de elementos químicos detectados mediante el microanálisis por rayos-X, ya que en la formulación de la GMB de EPDM se añaden numerosas cargas funcionales y/o aditivos que mejoran sus propiedades y que facilitan el procesado, como la arcilla y la mica.

La mica es añadida en el proceso de fabricación para poder separar o “desenrollar” la GMB una vez vulcanizada en horno o en autoclave. La mica pertenece al grupo de los filosilicatos y presenta una composición muy variable, ya que están compuestas de silicatos de alúmina (con Al), hierro (Fe), calcio (Ca), magnesio (Mg) y minerales alcalinos (con Na y K). La presencia de este aditivo podría explicar la detección de algunos de estos elementos en el microanálisis por rayos-X.

Por otra parte, otro de los compuestos que se añaden a la formulación del EPDM es la arcilla, ya que mejora la estabilidad dimensional y añade propiedades contra el fuego. La arcilla estará constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) procedentes de la descomposición de rocas que contienen feldespatos, lo cual también podría explicar una parte del contenido en potasio (K) tanto de la cara interna como de la cara externa. Sin embargo, la presencia de la detección de aluminio (Al) únicamente en la cara interna, con unos porcentajes bastante similares en el talud norte (16.15%) y en el talud sur (14.83%), podría ocasionar una duda entre si la posible presencia de la arcilla es de la propia formulación de la GMB (Ginic-Markovic et al. 1998) o si es un elemento del sustrato de material arcilloso que forma parte del vaso del embalse.

De la misma forma, tal y como se describe en el apartado de la geología del embalse, aparecen cantos basálticos en el vaso del mismo, rocas de origen ígneo volcánico ricas en silicatos de magnesio (Mg) y hierro (Fe). Este hecho podría explicar la existencia de estos elementos en el análisis de la cara interna de la GMB de EPDM, debido al contacto de la misma con el sustrato. También habría que considerar en esta afirmación un porcentaje desconocido del silicio (Si) que aparece de forma significativa en la cara interna.

Otra parte del porcentaje del Si presente en la GMB es debida a la presencia de microalgas o diatomeas en el agua del embalse, cuyas paredes celulares o frústulas de sílice se depositan de forma superficial y en las microgrietas que se formaron con el tiempo, tal y como se ha observado en la Figura V-17.

Por lo tanto, un porcentaje de los elementos detectados y cuantificados con la técnica de microanálisis por rayos-X en la cara interna de la GMB podrían considerarse, no como elementos que formen parte de la formulación de la GMB de EPDM, sino como elementos del sustrato del vaso del embalse.

Los análisis TG mostraron cuando se analizó la GMB antes de la extracción, que existía una ligera reducción en el porcentaje en masa asignado al polímero y a los aditivos (Tabla V-5). Sin embargo, cuando se llevó a cabo el análisis de la GMB después de la extracción, el porcentaje en masa del contenido del polímero, permanecía prácticamente constante y siempre con valores aproximados del 40 % (Tabla V-8). Por lo tanto, esta pérdida de masa puede ser atribuida a la pérdida de aditivos y/o cargas de la formulación.

La pérdida de aditivos a lo largo del tiempo ha sido cuantificada por la diferencia de pesadas de las probetas antes y después de las extracciones (Figura V-25), con ligera tendencia decreciente a

lo largo del tiempo en ambos taludes. Las extracciones analizadas por espectroscopía UV-visible mostraron un pico de absorción en la banda de 260-265 nm (Figura V-27 y Figura V-28). Este análisis muestra la presencia de grupos cromóforos en las extracciones los cuales podrían ser aditivos y/o impurezas que han sido extraídas de la GMB de EPDM con CH_2Cl_2 . Si se considera que estos grupos cromóforos son impurezas, éstas podrían ser responsables de la iniciación del proceso de foto-oxidación, debido a su tendencia a absorber luz, que es el primer paso de este proceso fotoquímico (Rezende et al. 1990). Sin embargo, es posible que estos grupos cromóforos sean otros aditivos extraídos con CH_2Cl_2 que podrían tener una mayor o menor influencia en la oxidación de los aceites parafínicos, como es el caso del azufre (S), como será explicado más adelante.

Posteriormente, las extracciones se dejaron evaporar a temperatura ambiente y los compuestos extraídos fueron analizados por IRTF-RTA. El espectro obtenido mostró que el mayor componente de esta extracción podría identificarse como aceite parafínico (Figura V-30). Sin embargo, otros aditivos y compuestos pueden ser extraídos con disolventes orgánicos (como el CH_2Cl_2) tales como, activadores, catalizadores, antioxidantes y/o cadenas cortas del polímero que no se encuentran entrecruzadas (Dijkhuis et al. 2009).

Los aceites parafínicos se añaden a la formulación del EPDM para facilitar el procesado y para proporcionar flexibilidad a la GMB, es decir, podrían actuar como plastificantes. Los aceites poco volátiles son mejores plastificantes que los volátiles y pueden tener gran influencia en las propiedades mecánicas. Los ensayos de análisis TG mostraron que los aceites parafínicos que forman parte de la formulación de la GMB y que fueron extraídos con CH_2Cl_2 , son poco volátiles ya que su temperatura de volatilización coincide con la temperatura de descomposición del terpolímero (Paroli et al. 1991; Ginic-Markovic et al. 1998).

Paroli et al. (1991) estudiaron tres GMBs de EPDM utilizadas en impermeabilización para edificación a las que sometieron a un envejecimiento térmico acelerado. Dos de las GMBs tenían aceites poco volátiles en su formulación, cuya temperatura de volatilización coincidía con la de degradación del polímero. Estas dos GMBs presentaron una resistencia a la tracción más o menos constante a lo largo del tiempo, con una ligera tendencia creciente. La GMB con aceites más volátiles en su formulación, presentó un aumento significativo en la resistencia a la tracción. Esta podría ser la explicación de que la resistencia a la tracción de la GMB de EPDM de El Boquerón haya permanecido constante a lo largo del tiempo (Figura V-7).

Los aceites parafínicos que formaban parte de la composición de la GMB de EPDM, presentaron mayor oxidación cuanto mayor había sido el tiempo de exposición de la GMB de la que fueron extraídos. Dicha oxidación de los aceites parafínicos fue observada en los espectros obtenidos por IRTF-RTA tanto en el talud norte coronación (Figura V-31) como en el talud sur (Figura V-32). También se cuantificó el grado de esta oxidación mediante el I_{CO} (Figura V-33). Los valores más elevados de I_{CO} fueron los obtenidos en el análisis de los compuestos extraídos de la probeta del talud norte coronación a los 18 años y a los 20 años en el talud sur. Estos resultados

coinciden con los valores más bajos de concentración (menores absorbancias) obtenidos en el análisis por UV-visible. Por esta razón, podríamos considerar que existe una reducción de un aditivo a lo largo del tiempo que parece tener influencia en el proceso de oxidación de los aceites. Este aditivo podría ser el azufre.

Además, la oxidación de los aceites en presencia de oxígeno y temperatura conduce a una serie de reacciones en cadena que originan hidroperóxidos (Diaby et al. 2009). En el transcurso de estas reacciones en cadena cabe la posibilidad de que se formen productos de bajo peso molecular como aldehídos, cetonas, ácidos y alcoholes. Estos productos primarios podrían polimerizar originando productos de alto peso molecular que den lugar a la formación de una especie de barro o barniz (Diaby et al. 2009). Por este motivo, podría pensarse que durante la oxidación de los aceites parafínicos, se formen nuevos productos que puedan actuar junto con las posibles impurezas del procesado, como grupos cromóforos iniciadores del proceso de foto-degradación.

De la misma forma, si la oxidación de los aceites parafínicos conduce a la formación de radicales libres en el seno de la GMB, estos radicales libres podrían actuar e interferir en el ciclo de degradación de la resina polimérica, acelerando las reacciones homolíticas o radicáticas.

La función del negro de carbono puede ser considerada en este punto, puesto que su función es neutralizar los radicales libres que se originan durante la oxidación, tanto del terpolímero (etileno, propileno y dieno) como de los aceites.

Las curvas termogravimétricas mostradas en la Figura V-34 mostraron que la temperatura de la total oxidación del negro de carbono aumenta de 900 °C del análisis realizado en la probeta antes de la extracción, a 1000 °C cuando el análisis se realizó en la probeta tras la extracción. También se observó en esta Figura V-34, la variación de la pendiente de la segunda parte de la curva termogravimétrica (oxidación del negro de carbono) cuando se analizan las probetas antes y después de la extracción.

La razón puede radicar en que cuando el análisis se realizó en la GMB de EPDM antes de la extracción, las cargas que se producían pertenecían al polímero y a los aceites, por lo que el negro de carbono tuvo que neutralizar una mayor cantidad de radicales libres dando lugar a una temperatura de oxidación inferior. En el segundo caso, cuando se analizó la GMB de EPDM tras la extracción de los aceites, los radicales libres a neutralizar fueron únicamente los generados por el terpolímero, por lo que la oxidación del negro de carbono fue más lenta (de ahí el cambio en la pendiente) y la temperatura de total oxidación fue más elevada (Ginic-Markovic et al. 1998).

Tras el análisis de los resultados descritos, la GMB de EPDM del embalse de El Boquerón presentaría una composición en masa aproximada de: 40% de terpolímero etileno-propileno-dieno, un 40% de negro de carbono, un 12% de aceites parafínicos y un 8% de otros aditivos y/o cargas funcionales.

4.2. OXIDACIÓN

El estudio de las características generales de la GMB de EPDM de El Boquerón mostró, por una parte, que el alargamiento en rotura (Figura V-8) así como el recorrido del punzón antes de la perforación (Figura V-11) tenían una tendencia decreciente a lo largo de los 21 años de seguimiento de la GMB. Por otro lado, la dureza Shore-A (Figura V-9), la resistencia al impacto dinámico y la resistencia al impacto estático (Figura V-10) mostraron una tendencia a aumentar a lo largo del tiempo. La explicación de estos resultados podría ser el proceso de post-entrecruzamiento que ocurre en el EPDM y que da lugar a una disminución de la movilidad molecular.

El fenómeno de post-entrecruzamiento (“post-crosslinking”) ocurre en el EPDM como una consecuencia del fenómeno de oxidación (Ning et al. 2014). La oxidación es el proceso de degradación principal en las GMBs de EPDM expuestas. Este fenómeno, está inducido principalmente por la radiación solar que causa termo-oxidación y foto-oxidación. Estos dos fenómenos de oxidación originan reacciones entre las cadenas hidrocarbonadas (entrecruzamientos o “crosslinking”) las cuales prevalecen sobre las reacciones de ruptura de la cadena principal (Kumar et al. 2004), por lo tanto, se reduce la movilidad molecular a la vez que la masa molecular aumenta. Este tipo de reacciones son las que tienen lugar durante el proceso de producción de vulcanización.

La reducción en el alargamiento en rotura a lo largo del tiempo (Figura V-8) puede ser que no sólo fuese debida al proceso de “post-crosslinking” que reduce la movilidad molecular, sino también por la relación de esta propiedad con los aceites parafínicos. La degradación por oxidación de estos aceites (Figura V-33) así como su pérdida a lo largo del tiempo (se observó una ligera disminución en la Figura V-35) puede ocasionar que los aceites no lubriquen o plastifiquen de forma eficiente, produciendo que el alargamiento en rotura disminuya de forma considerable (Paroli et al. 1991). La relación existente entre el contenido en aceites parafínicos y el alargamiento de la GMB, puede observarse en la Figura V-36.

Es importante mencionar que tanto el fenómeno de oxidación como la vulcanización ocurrirán principalmente en el dieno 5-etiliden-2-norborneno (ENB), puesto que es el monómero que presenta dobles enlaces en su formulación, siendo la oxidación en la cadena saturada menos probable (Delor-Jestin et al. 2000).

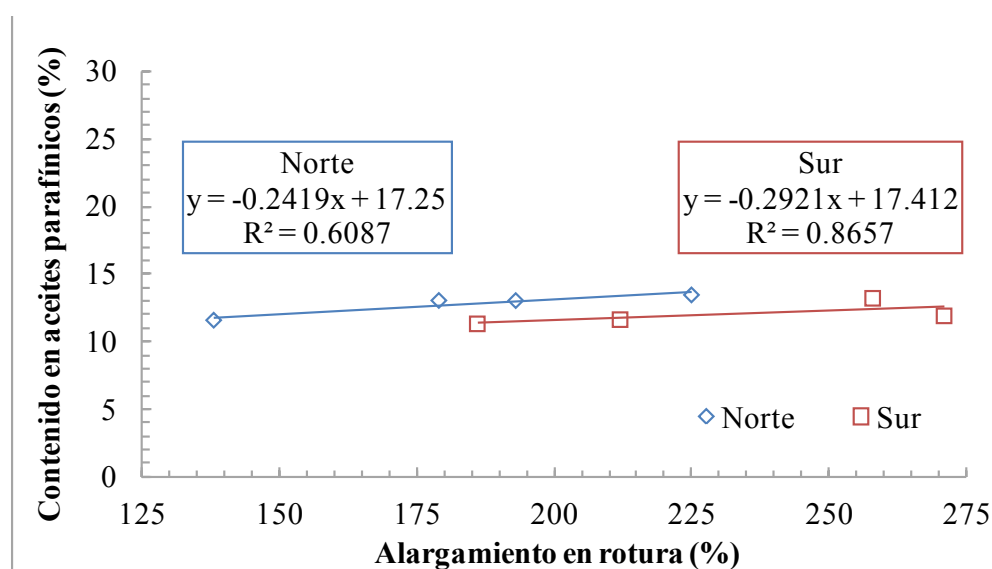


Figura V-36. Relación entre el contenido en aceites parafínicos y el alargamiento en rotura.

Es curioso observar en la Figura V-19 cómo el azufre (S) y el zinc (Zn) detectados por microanálisis por rayos-X, se presentan únicamente en la cara externa y parecen ser más predominantes en las probetas del talud norte que en las probetas del talud sur. La cara externa del talud norte coronación la GMB de EPDM, es la parte que sufrirá un mayor deterioro. Por este motivo podríamos plantear como posible hipótesis que la cara externa del talud norte sufrirá una mayor oxidación que atacará principalmente al dieno ENB donde ya no podrá realizarse la vulcanización in-situ, dando lugar a un exceso de S y de Zn que ya no serán utilizados para este fin. Por otra parte, en la cara interna, no expuesta a la radiación solar y con menor cantidad de oxígeno disponible que cause la oxidación, podría haberse consumido todo el exceso de S y de Zn en la vulcanización in-situ.

Sin embargo, el exceso de S y Zn en la GMB que no han sido utilizados para la vulcanización in-situ, podrían acelerar el proceso de degradación de la GMB y/o de sus aditivos. Es posible, que el exceso de S no consumido para la vulcanización actúe como agente oxidante de los aceites parafínicos. Esta hipótesis podría explicar que las concentraciones más bajas de un aditivo detectadas por UV-visible en el talud norte a los 18 años y en el sur a los 20 años (Figura V-27 y Figura V-28), se correspondan con los mayores índices de oxidación de los aceites parafínicos determinados por el I_{CO} (Figura V-33).

Los análisis TG mostraron que la estabilidad térmica del material no disminuía con el tiempo, ya que la temperatura a la que se había perdido el 50% de la masa inicial (T_{50}) permanecía prácticamente constante, entre los 480°C y los 487°C (Tabla V-6).

A pesar del fenómeno de oxidación que ocurre en el EPDM, hay que tener en cuenta la principal función que va a desarrollar la GMB en el embalse: la impermeabilización. Por este motivo, hay que destacar los excelentes resultados que se obtuvieron en la medida de flujo, inferiores a $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$. Esto quiere decir que la GMB de EPDM de El Boquerón, aún sigue

cumpliendo tras 21 años con los requisitos mínimos exigidos a las GMBs nuevas en Francia (AFNOR 2013).

También se debe mencionar el buen estado de las soldaduras, comprobado mediante el ensayo de pelado (Figura V-12). La dispersión en los resultados, especialmente en los primeros años, se debe a que hace 21 años el método utilizado para la realización de la soldadura eran los adhesivos de butilo, cuya aplicación podía no ser uniforme en toda la junta de unión. Esta es la razón por la que, en la actualidad, se está sustituyendo este método de soldadura por la utilización de la cinta adhesiva.

4.3. INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN

Los ensayos realizados en la GMB de EPDM de El Boquerón han mostrado un mayor deterioro en las muestras extraídas del talud norte coronación que en las muestras extraídas del talud sur. El motivo radica en que el embalse de El Boquerón se encuentra localizado en la isla de Tenerife (Islas Canarias) en el hemisferio norte, por lo tanto, el talud norte se encontrará orientado hacia el ecuador con una mayor incidencia de la radiación solar, es decir, más cantidad de radiaciones infrarrojas, ultravioleta y una mayor insolación. Estos factores consiguen acelerar el deterioro de la resina sintética mediante termo-oxidación y foto-oxidación.

La pérdida de espesor a lo largo del tiempo de la GMB de EPDM (Figura V-6), muestra diferencias entre el talud norte y el talud sur lo cual podría ser debido a la diferente velocidad de envejecimiento de la resina sintética y/o a la pérdida de aditivos. La pérdida de aditivos fue muy similar en ambos taludes aunque siempre con una ligera tendencia decreciente, tal y como pudo comprobarse con el contenido de aditivos total (C_A) de las probetas sobre los que se realizaron las extracciones (Figura V-25), así como con la determinación mediante análisis TG del contenido en aceites (C_{Aceites}). Por lo tanto, la diferencia en la pérdida de espesores entre el talud norte y el talud sur se podría atribuir a la diferente velocidad de envejecimiento de la resina sintética en función de la orientación de la GMB en el embalse.

La velocidad de envejecimiento de la GMB de EPDM de El Boquerón podría ser diferente en el talud norte con respecto al sur debido al proceso de oxidación que ocurre en la GMB puesto que recibe más radiación solar. Es posible que durante el proceso de oxidación y tras la ruptura de la cadena principal en cadenas más pequeñas, no se produzca el entrecruzamiento de una parte de estas últimas con una posible extracción de las mismas a lo largo del tiempo ocasionando la pérdida de espesor.

Delor et al. (1998) observaron que tras exponer una GMB de EPDM a la intemperie en el sur de Francia (Bandol), se observaba una rápida oxidación en los meses de verano, siguiendo con un decrecimiento durante el otoño y el invierno. Este resultado fue explicado por la desaparición de una pequeña capa oxidada (pocos μm) durante las estaciones lluviosas, por el lavado con la lluvia de la

GMB. Delor et al. (1998) comprobaron este fenómeno sometiendo a las muestras oxidadas a una extracción con agua.

El hecho de que los resultados mostrados en la Tabla V-8 muestren resultados más o menos similares de contenido en % en masa del terpolímero (40% en masa), podría explicarse por el fenómeno de oxidación que ocurre en la GMB. Cuando la cadena principal se oxida y se rompe en cadenas más pequeñas, una parte podrían entrecruzarse y otra parte podrían extraerse. Cabría plantearse la hipótesis de que exista un equilibrio entre las cadenas que se extraen y las que se entrecruzan. Si únicamente existiese el fenómeno de entrecruzamiento o “post-crosslinking” en la GMB de EPDM, en los resultados de la Tabla V-8 debería observarse un aumento en el % en masa del polímero puesto que este fenómeno aumenta la masa molecular (Kumar et al. 2004). Por este motivo, cabe la posibilidad de que exista un equilibrio entre las cadenas extraídas y las cadenas entrecruzadas que ocasionen que el % en masa del polímero analizada por TG permanezca constante a lo largo del tiempo.

Además, es posible observar las diferencias en el envejecimiento superficial cuando se comparan las microfotografías obtenidas por MOR y por MEB de ambos taludes. Especialmente en las microfotografías obtenidas por MEB a 90x, es posible observar más fisuras en las probetas analizadas en el talud norte cuando se comparan con el talud sur (Figura V-15).

Las propiedades mecánicas analizadas en la GMB de El Boquerón también han mostrado un mayor deterioro de la misma en el talud norte coronación siendo las diferencias muy notables en el ensayo de alargamiento en rotura (Figura V-8) y en la determinación de la dureza Shore-A (Figura V-9).

Las diferencias fueron también apreciables en las muestras extraídas a los 22 años de las zonas norte y sur del babero, de la zona expuesta y de la zona no expuesta y protegida por el babero. Los resultados de alargamiento en rotura (Tabla V-2) y los valores de dureza Shore-A (Tabla V-3) mostraron que las muestras que habían obtenido peores resultados fueron las extraídas del babero, si bien el espesor de esta GMB era inferior (1.00 mm).

Con respecto a los resultados de la zona expuesta y no expuesta (protegida por el babero), los valores que habían mostrado una reducción menor de estas características fueron los de las muestras protegidas. Las muestras situadas bajo el babero no fueron tan susceptibles de sufrir oxidación, dado que no se encontraban expuestas a la radiación solar directa. Además, dado que la temperatura de la lámina era inferior en esta zona, también el grado de vulcanización in-situ era inferior al de la zona expuesta así como la oxidación de los aceites parafínicos. El menor grado de vulcanización, de oxidación de la GMB y de los aceites, ha proporcionado mejores valores de alargamiento en rotura y dureza Shore-A.

Por otro lado, otros ensayos generales han mostrado un buen comportamiento de la GMB de EPDM independientemente de la orientación en el embalse como el impacto dinámico (que llega a

superar los 500 mm con el tiempo) y el doblado a bajas temperaturas donde ninguna probeta rompe a lo largo del tiempo. Sin embargo, los resultados de estos dos ensayos no se valoran cuantitativamente sino considerando si la probeta analizada “supera” o “no supera” el ensayo en cuestión.

Una vez que una parte de los aditivos de la GMB fueron extraídos con CH_2Cl_2 e identificados principalmente como aceites parafínicos mediante IRTF-RTA (Figura V-30), se ha observado el diferente grado de oxidación de los mismos cuando se observa el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) en la banda de absorción entre $1650\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ de los compuestos extraídos de la probeta del talud norte (Figura V-31) y de la probeta del talud sur (Figura V-32).

Posteriormente, se ha cuantificado esta oxidación mediante el I_{CO} (Figura V-33). Tanto la observación directa de los espectros obtenidos por IRTF-RTA como la cuantificación de la oxidación mediante el I_{CO} , probaron que la diferente velocidad de envejecimiento de la GMB no afectó sólo al terpolímero (es decir, a la macromolécula de etileno, propileno y el dieno) sino que la orientación también afectó de forma diferente a los aditivos que se encontraban presentes en la formulación. Los compuestos extraídos e identificados principalmente como aceites parafínicos de la probeta del talud norte coronación, presentaron valores más elevados de oxidación lo cual indica un deterioro superior a los extraídos de la probeta talud sur. Este hecho es importante puesto que también podría explicar las diferencias de comportamiento de la GMB en función de la orientación, normalmente atribuidas únicamente a la resina sintética de EPDM sin considerar el deterioro a lo largo del tiempo de los aditivos.

4.4. VIDA ÚTIL DE LA GMB

La predicción de la vida útil de una GMB de EPDM en obras hidráulicas es realmente difícil. Como ya se comentó en el Capítulo III de Materiales, las principales aplicaciones y estudios se han centrado en envejecimientos acelerados nada relacionados con la impermeabilización de embalses.

Actualmente, no existe ningún estudio de predicción de la durabilidad de las GMBs de EPDM en obras hidráulicas, o al menos, se desconoce. Por este motivo, se recomienda realizar un seguimiento periódico a las GMBs de este material con el fin de estudiar los fenómenos de degradación, estudiar posibles patologías surgidas a lo largo del tiempo y definir parámetros o índices que permitan determinar cuándo una GMB de EPDM se encuentra próxima al final de su vida útil.

Un posible criterio a utilizar para definir dicho final, podría referirse a la reducción en un 50% del valor inicial de una de las características de la GMB, como el alargamiento en rotura (Hsuan & Koerner 1998), aunque es posible que este criterio sea demasiado estricto teniendo en cuenta las formulaciones utilizadas actualmente.

En este caso podría considerarse la reducción del 50% del valor inicial recomendado en el Manual de Balsas (MARM 2010) para las GMBs de EPDM, es decir, 9 MPa como valor mínimo inicial de resistencia a la tracción y 400% como valor mínimo inicial de alargamiento en rotura. Atendiendo a este criterio, el final de la vida útil de una lámina de EPDM llegaría en el momento en el que ésta presente valores de resistencia a la tracción de 4.5 MPa y de alargamiento en rotura de 200%.

La Figura V-37 muestra la resistencia a la tracción inicial y a los 21 años de las muestras extraídas de los taludes norte y sur coronación, así como los valores correspondientes al 100% y 50% con respecto a los valores iniciales (12.6 MPa y 6.3 MPa) y los valores correspondientes al 100% y 50% de los valores mínimos recomendados en el Manual de Balsas (MARM 2010) (9 MPa y 4.5 MPa). Se puede observar cómo los valores de resistencia a la tracción en la GMB de EPDM ni siquiera se han reducido al valor mínimo recomendado establecido por el Manual de Balsas (MARM 2010).

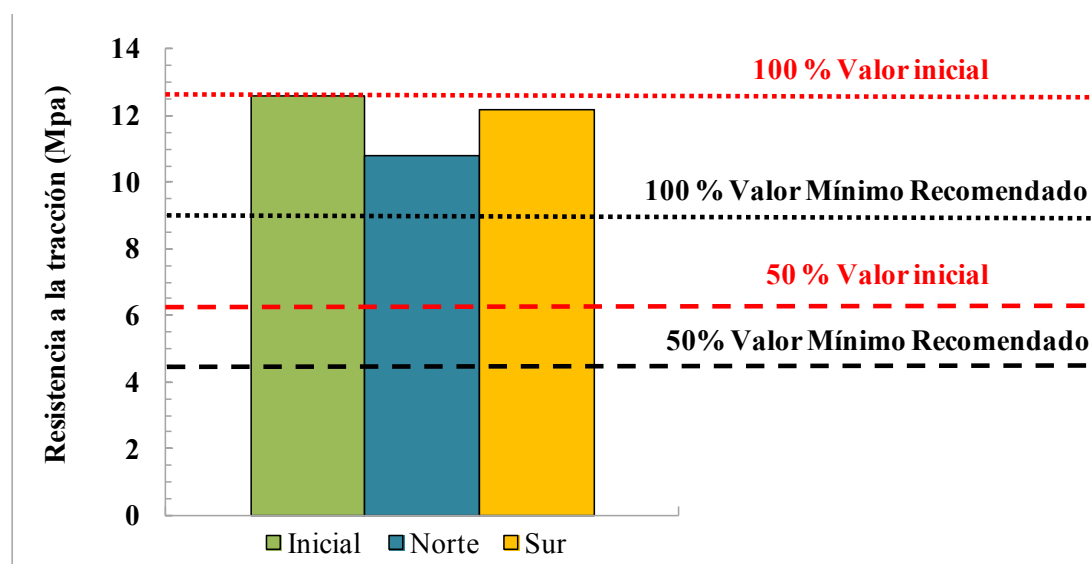


Figura V-37. Resistencia a la tracción inicial y a los 21 años de la GMB de El Boquerón.

La Figura V-38 muestra los valores de alargamiento en rotura a los 21 años de las muestras extraídas de los taludes norte y sur coronación, así como los valores correspondientes al 100% y 50% con respecto a los valores iniciales (527% y 263.5%) y los valores correspondientes al 100% y 50% de los valores mínimos recomendados en el Manual de Balsas (MARM 2010) (400% y 200%). En este caso se observa que la característica de alargamiento en rotura no cumpliría a los 21 años con el criterio de una reducción del 50% del valor inicial en ninguno de los taludes. Con respecto a la reducción del 50% del valor mínimo recomendado, se observa cómo el talud norte no cumple a los 21 años de exposición y que el talud sur se encuentra muy próximo a este valor de 200%.

Por lo tanto, uno de los posibles índices que se podrían utilizar para definir la vida útil de la GMB de EPDM sería el alargamiento en rotura. Es necesario tener en cuenta que la GMB de El Boquerón sigue cumpliendo con su función impermeabilizante, por lo que puede que el criterio de

una reducción del 50% del valor mínimo recomendado en las GMBs de EPDM siga siendo demasiado estricto, y sea necesario definir nuevos criterios como una reducción del 60%. Sin embargo, definir estos nuevos criterios sólo será posible si se continúa con el estudio de este material y su comportamiento a lo largo del tiempo.

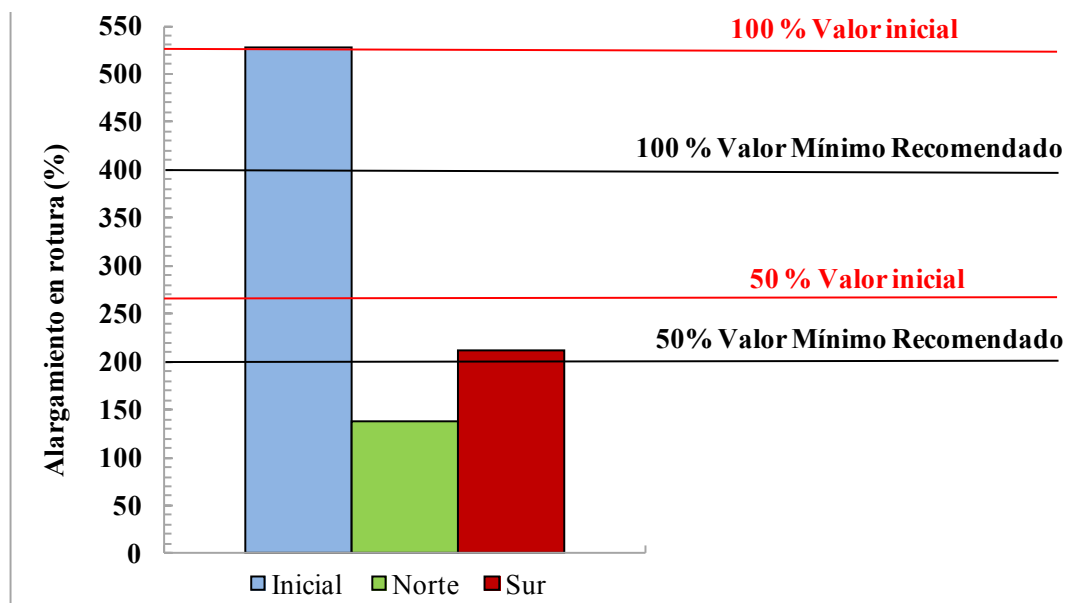


Figura V-38. Alargamiento en rotura inicial y a los 21 años de la GMB de El Boquerón.

Una GMB de EPDM tendrá un buen comportamiento en obra si su formulación es adecuada, ya que se conocen casos de fallo estrepitoso de este material principalmente achacables a la mala formulación de la GMB especialmente en el Levante español (Blanco et al. 2008). En este aspecto, podríamos destacar que los aceites parafínicos sean de buena calidad con valores elevados de volatilización, dado el alto porcentaje en masa que presentan en la formulación y su influencia en la característica de alargamiento en rotura de la lámina, así como la de otros aditivos que puedan interferir en el proceso de degradación del material.

También se considera importante la protección de la GMB en la zona de coronación mediante un babero. De esta forma las zonas de la GMB con mayor incidencia de radiación solar se encuentran protegidas proporcionando al embalse los requerimientos deseados en cuanto a las características mecánicas.

En algunas inspecciones realizadas a los embalses de las islas Canarias, concretamente en el embalse de El Golfo (isla de El Hierro) se ha observado la presencia de manchas de color marrón con indicios de rotura del material debido al punzonamiento, especialmente en la zona de coronación de máxima tensión del material. Una posible solución sería la instalación de baberos en esta zona, ya que como se ha visto en el embalse de El Boquerón, este babero ha protegido a la GMB impermeabilizante.

5. CONCLUSIONES

La GMB de EPDM del embalse de El Boquerón presentó una composición en masa aproximada de: 40% de terpolímero etileno-propileno-dieno, un 40% de negro de carbono, un 12% de aceites parafínicos y un 8% de otros aditivos y/o cargas funcionales. En este 8% se encuentran el azufre, el óxido de zinc (ZnO), las arcillas y la mica.

El proceso de oxidación es el principal fenómeno de degradación que ocurre en la GMB de El Boquerón, tanto la termo-oxidación como la foto-oxidación, siendo su principal consecuencia el post-entrecruzamiento o “post-crosslinking” de las cadenas. Durante el “post-crosslinking” el polímero reduce su movilidad molecular, este hecho podría explicar la reducción tan importante en el alargamiento en rotura así como del recorrido del punzón antes de la perforación. Además, los valores de dureza Shore-A y la resistencia al impacto dinámico y estático, tienden a aumentar a lo largo del tiempo, hecho también relacionado con la baja movilidad de las cadenas.

Los aditivos de la GMB fueron extraídos, analizados e identificados principalmente como aceites parafínicos poco volátiles. Los aceites añadidos a la formulación de la GMB de EPDM podrían actuar como plastificantes, estableciendo una fuerte relación con las características de alargamiento en rotura. La pérdida de los aceites y su oxidación a lo largo del tiempo, así como la pérdida o deterioro de otros aditivos, podrían afectar al deterioro de la GMB de EPDM.

La GMB de EPDM instalada en el embalse de El Boquerón presenta un comportamiento diferente en función de su orientación en el embalse. Este hecho ha sido verificado con el análisis de las muestras procedentes del talud norte y sur de la zona de coronación y con la realización de diversos ensayos tras 21 años de seguimiento. La medida del espesor, los ensayos de alargamiento en rotura, determinación de dureza Shore-A y la determinación de la oxidación de los aceites parafínicos, han demostrado la influencia que tiene la orientación de la GMB con respecto a su deterioro. La GMB de EPDM instalada en el talud norte coronación puede considerarse con una degradación superior puesto que, el embalse de El Boquerón se encuentra en las Islas Canarias, es decir en el hemisferio norte, el talud norte se encuentra orientado hacia el sur y recibe una mayor cantidad de radiación solar.

La utilización de un babero es beneficiosa para proteger a la GMB. Los valores obtenidos a los 22 años mostraron resultados notablemente mejores de alargamiento en rotura y dureza Shore-A en las muestras que se encontraban protegidas por el babero en comparación con las muestras que se encontraban totalmente expuestas.

Considerando que el propósito de diseño de esta GMB es impermeabilizar el embalse de El Boquerón, uno de los valores más importantes obtenidos en este trabajo es la medida de flujo. El valor obtenido para la GMB de EPDM inferior $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$ en el ensayo de medida de flujo indica

que a pesar del deterioro que ha sufrido la GMB a lo largo del tiempo, ésta continua siendo completamente funcional.

Atendiendo a los resultados obtenidos en este trabajo, el parámetro considerado como posible índice para establecer el final de la vida útil de las GMBs de EPDM sería el alargamiento en rotura, altamente influenciado por los aceites parafínicos que forman parte de la formulación de la lámina, así como por el proceso de degradación de post-crosslinking.

6. BIBLIOGRAFÍA

- AENOR (2013). EN 13361. Barreras geosintéticas. Requisitos para su utilización en la construcción de embalses y presas.
- AFNOR (2013). NF P 84-500. Géomembranes - Dictionnaire des termes relatifs aux géomembranes.
- Blanco, M., Aguiar, E., Cea, J. C. de, Soriano, J., Castillo, F., García, F. & Crespo, M.A. (2008). Seis años de experiencia en el empleo de geomembranas de etileno-propileno-monómero diénico (EPDM) en la impermeabilización de balsas. *Ingeniería Civil*, **152**, 43-50.
- Blanco, M., Castillo, F., Soriano, J., Noval, A. M., Touze-Foltz, N., Pargada, L., Rico, G. & Aguiar, E. (2012a). Comparative study of three different kinds of geomembranes (PVC-P, HDPE, EPDM) used in the waterproofing of reservoirs. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 46-54 (electronic proceedings) Vol. 1: 256-264 (printed volumes). Valencia, septiembre.
- Blanco, M., Soriano, J., Leiro, A., Noval, A. M., Aguiar, E., Vara, T., Rico, G. & Pargada, L. (2012b). Twenty year monitoring the waterproofing of “Barranco de Benijos” reservoir. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 70-76 (electronic proceedings) Vol. 1: 280-286 (printed volumes). Valencia, septiembre.
- Bournay, E & UNEP/GRID Arendal. (2007). The global solar UV Index. *Vital Ozone Graphics*, 28.
- Delor, F., Barrois-Oudin, N., Duteurtre, X., Cardinet, C., Lemaire, J. & Lacoste, J. (1998). Oxidation of rubbers analysed by HATR/IR spectroscopy. *Polymer degradation and stability*, **62**(2), 395-401.
- Delor-Jestin, F., Lacoste, J., Barrois-Oudin, N., Cardinet, C. & Lemaire, J. (2000). Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents. *Polymer degradation and stability*, **67**(3), 469-477.
- Diaby, M., Sablier, M., Le Negrate, A., El Fassi, M. & Bocquet, J. (2009). Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. *Carbon*, **47**(2), 355-366.
- Dijkhuis, K. A., Noordermeer, J. W. & Dierkes, W. K. (2009). The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. *European Polymer Journal*, **45**(11), 3302-3312.
- Duek, E. R., Juliano, V. F., Guzzo, M., Kascheres, C. & De Paoli, M. A. (1990). The photo-oxidation of EPDM rubber: Part II—The photo-initiation process. *Polymer degradation and stability*, **28**(3), 235-248.

- Ginic-Markovic, M., Roy Choudhury, N., Dimopoulos, M., Williams, D. R. & Matisons, J. (1998). Characterization of elastomer compounds by thermal analysis. *Thermochimica acta*, **316**(1), 87-95.
- Heideman, G., Datta, R. N., Noordermeer, J. W. M. & Baarle, B. V. (2005). Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies. *Journal of applied polymer science*, **95**(6), 1388-1404.
- Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **124**(6), 532-541.
- Kumar, A., Commereuc, S. & Verney, V. (2004). Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization. *Polymer Degradation and Stability*, **85**(2), 751-757.
- Koerner, R. M., Hsuan, Y. G. & Koerner, G. R. (2005). Geomembrane lifetime prediction: unexposed and exposed conditions. *GRI White Paper*, 6.
- Ning, N., Ma, Q., Zhang, Y., Zhang, L., Wu, H. & Tian, M. (2014). Enhanced thermo-oxidative aging resistance of EPDM at high temperature by using synergistic antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, **102**, 1-8.
- Paroli, R. M., Dutt, O., Delgado, A. H. & Mech, M. N. (1991). Characterization of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) roofing membranes using thermogravimetry and dynamic mechanical analysis. *Thermochimica acta*, **182**(2), 303-317.
- Pistor, V., Ornaghi, F. G., Fiorio, R. & Zattera, A. J. (2010). Thermal characterization of oil extracted from ethylene-propylene-diene terpolymer residues (EPDM-r). *Thermochimica Acta*, **510**(1), 93-96.

Capítulo VI

Embalse de Barranco de Benijos

Resultados y discusión (GBR-P de PVC)

Capítulo VI. Embalse Barranco de Benijos. Resultados y discusión

1. EMBALSE DE BARRANCO DE BENIJOS	172
1.1. DESCRIPCIÓN	172
1.2. CLIMATOLOGÍA	173
1.3. TIPO DE AGUA ALMACENADA	173
1.4. DESCRIPCIÓN DE LA GMB DE PVC	174
2. TOMA DE MUESTRAS	174
3. RESULTADOS	175
3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES	176
3.1.1. MEDIDA DEL ESPESOR	176
3.1.2. CARACTERÍSTICAS DE TRACCIÓN	177
3.1.3. RESISTENCIA AL IMPACTO DINÁMICO Y ESTÁTICO	179
3.1.4. DOBLADO A BAJAS TEMPERATURAS	181
3.1.5. RESISTENCIA DE LA SOLDADURA POR TRACCIÓN Y POR PELADO	182
3.1.6. ENSAYO DE FLUJO	183
3.2. CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS	184
3.2.1. MICROSCOPIA ÓPTICA DE REFLEXIÓN	184
3.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	185
3.3. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA GMB DE PVC	188
3.3.1. ANÁLISIS DE ELEMENTOS QUÍMICOS	189
3.3.2. EXTRACCIÓN DE LOS PLASTIFICANTES	191
3.3.3. IDENTIFICACIÓN DE LOS PLASTIFICANTES	193
3.4. DEGRADACIÓN DE LA GMB DE PVC	201
3.4.1. PÉRDIDA DE PLASTIFICANTES	202
4. DISCUSIÓN	204
4.1. COMPOSICIÓN	204
4.2. PÉRDIDA DE PLASTIFICANTES	206
4.3. INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN	215
4.4. VIDA ÚTIL DE LA GMB	217
5. CONCLUSIONES	219
6. BIBLIOGRAFÍA	220

Índice de Figuras

Figura VI-1. Ubicación del embalse de Barranco de Benijos. Isla de Tenerife escala 1:25000.....	172
Figura VI-2. Embalse de Barranco de Benijos.	173
Figura VI-3. Plano de toma de muestras del embalse de Barranco de Benijos.	175
Figura VI-4. Evolución de la medida del espesor en las muestras del talud norte y sur coronación.....	176
Figura VI-5. Evolución de la medida del espesor en las muestras del talud norte a diferentes profundidades.	177
Figura VI-6. Evolución de la resistencia a la tracción en el punto de carga máxima en las muestras del talud norte y sur coronación.	178
Figura VI-7. Evolución del alargamiento en el punto de carga máxima de las muestras del talud norte y sur coronación.	178
Figura VI-8. Evolución de la resistencia a la tracción en el punto de carga máxima en las muestras del talud norte a diferentes profundidades.	179
Figura VI-9. Evolución del alargamiento en el punto de carga máxima en las muestras del talud norte a diferentes profundidades.	179
Figura VI-10. Evolución de la resistencia al punzonamiento de la GMB de PVC.....	180
Figura VI-11. Evolución del recorrido del punzón antes de perforar en la GMB de PVC.....	180
Figura VI-12. Evolución de la resistencia al punzonamiento de la GMB de PVC en el talud norte a diferentes profundidades.	181
Figura VI-13. Evolución del recorrido del punzón antes de perforar en la GMB de PVC en el talud norte a diferentes profundidades.....	181
Figura VI-14. Porcentaje de probetas que presentan un comportamiento bueno, malo y regular en el doblado a bajas temperaturas a los 24 años de la instalación en el embalse.	182
Figura VI-15. Evolución de la resistencia de la soldadura por el método de tracción y pelado en las muestras de la zona norte y sur coronación.	183
Figura VI-16. Microfotografías MOR a 40x del talud norte y sur coronación por la cara externa.	184
Figura VI-17. Microfotografías MOR a 40x del talud norte y sur coronación por la cara interna.....	184
Figura VI-18. Microfotografías MOR a 60x del talud norte y sur coronación por la cara externa.	185
Figura VI-19. Microfotografías MOR a 60x del talud norte y sur coronación por la cara interna.....	185
Figura VI-20. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur por la cara externa en las zonas de coronación.	186
Figura VI-21. Microfotografías MEB a 900x del talud norte y sur por la cara externa en las zonas de coronación.	187
Figura VI-22. Microfotografías MEB a 90x y 900x del talud norte y sur en la zona de coronación a los 26 años por la cara interna.....	188
Figura VI-23. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur por la cara externa en las zonas de coronación, intermedia y fondo a los 24 años.	189
Figura VI-24. Microfotografías MEB a 900x del talud norte y sur por la cara externa en las zonas de coronación, intermedia y fondo a los 24 años.	190
Figura VI-25. Elementos presentes en las probetas analizadas de las muestras talud norte y sur de la GMB de PVC por microanálisis por rayos-X a los 26 años.....	191
Figura VI-26. Microanálisis por rayos-X de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos de probeta del talud norte coronación a los 26 años.....	191
Figura VI-27. Contenido en plastificantes a lo largo del tiempo de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, taludes norte y sur coronación.	192
Figura VI-28. Contenido en plastificantes en las zonas de coronación, intermedia y fondo a los 24 años de instalación de la GMB.	193
Figura VI-29. Cromatograma de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos a los 4 años de exposición en la zona norte coronación.....	194
Figura VI-30. Espectro de masas del pico a 42.35 minutos de tiempo de retención de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos.....	194
Figura VI-31. Estructura química del ftalato de bencilbutilo.....	195
Figura VI-32. Espectro de masas del pico a 56.73 minutos de tiempo de retención de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos.....	195

Figura VI-33. Estructura química del ftalato de bis(2-etilhexilo).	196
Figura VI-34. Espectro de masas del pico a 82.19 minutos de tiempo de retención de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos.	196
Figura VI-35. Estructura química del ftalato de diisododecilo.	197
Figura VI-36. Cromatograma de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos a los 24 años de exposición en la zona norte intermedia.	198
Figura VI-37. Cromatograma de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos a los 24 años de exposición en la zona norte del fondo del embalse.	198
Figura VI-38. Contenido de cada uno de los plastificantes con respecto al contenido de la muestra extraída a los 4 años (inicial).	199
Figura VI-39. Contenido y pérdida de plastificantes a lo largo del tiempo de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, taludes norte y sur coronación.	203
Figura VI-40. Contenido y pérdida de plastificantes en las zonas de coronación, intermedia y fondo a los 24 años de instalación de la GMB.	203
Figura VI-41. Evolución del contenido en plastificantes a lo largo del tiempo de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, talud norte coronación.	207
Figura VI-42. Evolución de la pérdida de plastificantes de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, talud norte coronación, y de diferentes GMBs instaladas en canales sobre el nivel del agua (Morrison & Comer 1995).	207
Figura VI-43. Evolución de la pérdida de plastificantes de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, talud norte coronación, y de dos GMBs instaladas en canales sobre el nivel del agua y bajo el nivel del agua (Giroud & Tisinger 1993).	208
Figura VI-44. Relación entre el peso molecular del plastificante y su pérdida por volatilización (Stark et al. 2005) de los plastificantes del embalse de Barranco de Benijos.	211
Figura VI-45. Relación entre el peso molecular del plastificante y su pérdida por extracción por el agua (Stark et al. 2005) de los plastificantes del embalse de Barranco de Benijos.	211
Figura VI-46. Relación entre el contenido en plastificantes y el espesor a lo largo del tiempo de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, talud norte coronación.	213
Figura VI-47. Resistencia en tracción en el punto de carga máxima inicial y a los 25-26 años de la GMB de El Boquerón.	218
Figura VI-48. Alargamiento en punto de carga máxima inicial y a los 25-26 años de la GMB de El Boquerón.	218

Índice de Tablas

Tabla VI-1. Valores climatológicos normales del aeropuerto Tenerife Norte (1971-2000) (AEMET).	174
Tabla VI-2. Resultados del ensayo de doblado a bajas temperaturas en las probetas extraídas a los 24 años.	182
Tabla VI-3. Bandas de absorción de los plastificantes de la GMB de Barranco de Benijos.	193
Tabla VI-4. Fragmentaciones correspondientes al pico a 42.35 minutos.	195
Tabla VI-5. Fragmentaciones correspondientes al pico a 56.73 minutos.	196
Tabla VI-6. Fragmentaciones correspondientes al pico a 82.19 minutos.	197
Tabla VI-7. Contenido de cada uno de los plastificantes en función del contenido total en las muestras de la zona norte.	199
Tabla VI-8. Peso molecular, pérdida del plastificante por volatilización y por extracción en el agua (Stepec & Daoust 1983).	210

Índice de Ecuaciones

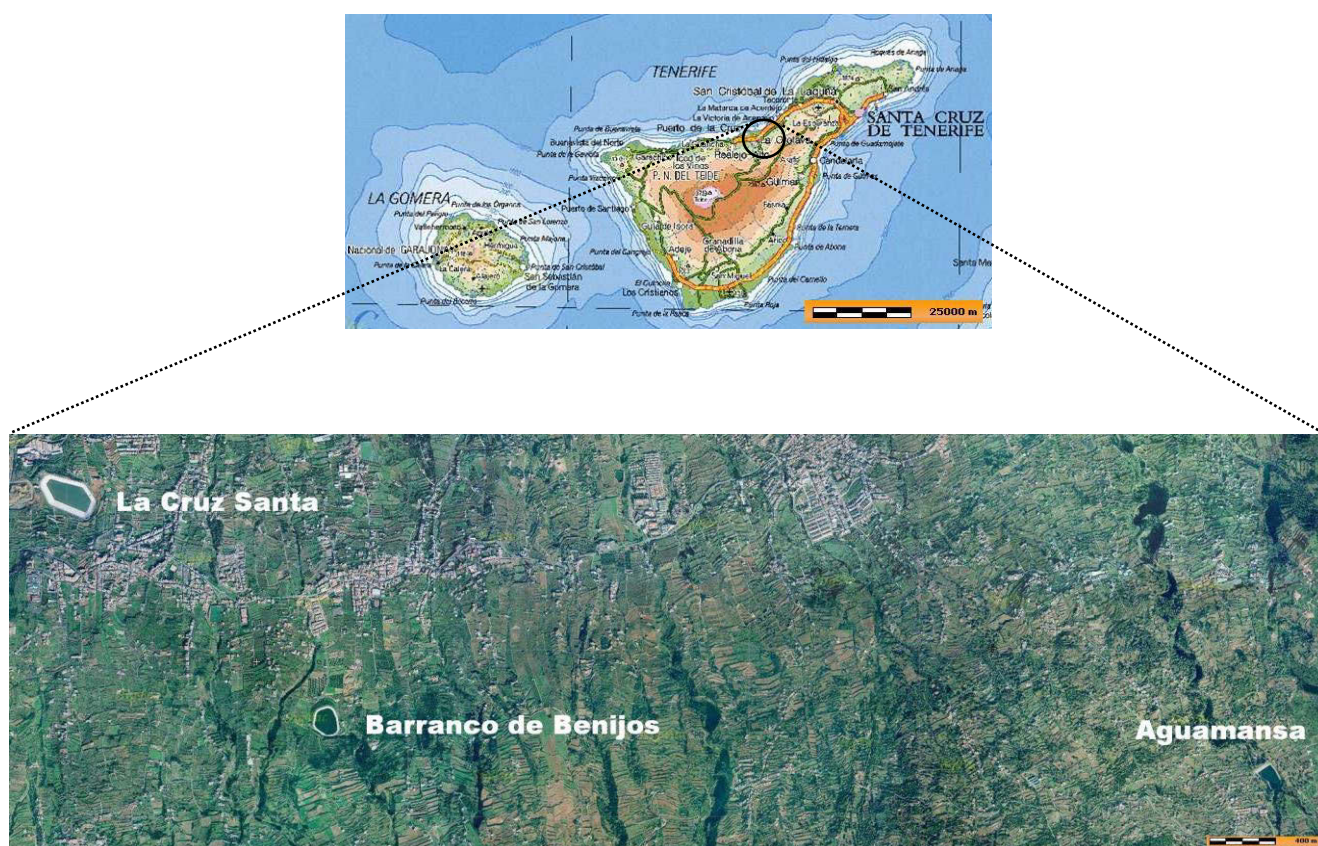
Ecuación VI-1. Ecuación de cálculo de peso molecular medio de los plastificantes (P_M).	200
Ecuación VI-2. Ecuación de cálculo de pérdida de plastificantes (P_L).	202

Capítulo VI. Embalse Barranco de Benijos. Resultados y discusión

1. EMBALSE DE BARRANCO DE BENIJOS

1.1. DESCRIPCIÓN

El embalse “Barranco de Benijos” situado en el municipio de La Orotava, en la isla de Tenerife, fue construido entre abril de 1985 y noviembre de 1986. Resulta ser el segundo escalón, intermedio entre los embalses de Aguamansa y La Cruz Santa con los que se comunica (Figura VI-1), y se plantea como regulador de las medianías bajas de los municipios de Los Realejos y La Orotava. La capacidad máxima de este embalse es de 206 373 m³ de agua.



**Figura VI-1. Ubicación del embalse de Barranco de Benijos. Isla de Tenerife escala 1:25000.
Posición del embalse con respecto a La Cruz Santa y Aguamansa, escala 1:400.**

Por otra parte, la construcción de tomaderos en el Valle de La Orotava ha demostrado su ineficacia en este embalse, en las esporádicas veces que corren los barrancos de la zona y la importante cantidad de acarreo aportados. En su ya prevista renovación de la pantalla de impermeabilización, se pretende dejar una estructura que permita la cubierta del embalse, con vistas a una posible regulación del abastecimiento urbano en situaciones de emergencia.

El embalse de Barranco de Benijos se cataloga dentro del grupo de “Grandes Presas” por cumplir la condición de presentar una altura superior a 15 metros (17 metros), medida desde la parte más baja de la superficie general de cimentación hasta la coronación, atendiendo al Artículo 3 de la Orden del Ministerio de Obras Públicas, Transportes y Medio Ambiente de 12 de marzo de 1996, por la que se aprueba el Reglamento Técnico sobre Seguridad de Presas y Embalses (Boletín oficial del Estado número 078 de 30 de marzo de 1996).



Figura VI-2. Embalse de Barranco de Benijos.

Este embalse se encuentra impermeabilizado con una geomembrana (GMB) de PVC-P reforzada con un tejido de hilos sintéticos de poliéster. La superficie impermeabilizada en los taludes es 17 296.20 m² y en el fondo 6 469.97m², habiéndose utilizado en total 23 766.17 m² de lámina.

1.2. CLIMATOLOGÍA

Los valores climatológicos normales proporcionados por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) que figuran en la Tabla VI-1, han sido obtenidos en el aeropuerto Norte de Tenerife dado que es la estación meteorológica más próxima (Altitud: 632 m; Latitud: 28° 28' 39" N; Longitud: 16°19'46" O).

Uno de los factores que más afectan a la durabilidad de los materiales poliméricos es la cantidad de radiación ultravioleta recibida. Las Islas Canarias presentan un índice máximo de radiación UV en día despejado “Alto” (Bournay & UNEP/GRID Arendal 2007) (Figura V-3) con valores entre 6.5 y 8.5, considerando una escala de 0.5 a 14.5.

1.3. TIPO DE AGUA ALMACENADA

Las aguas afluentes al embalse proceden de las galerías Salto Manuel, Salto de Las Palomeras y Caramujo, haciendo que este embalse almacene las aguas de mayor calidad de todas las que gestiona Balsas de Tenerife (BALTEN).

Tabla VI-1. Valores climatológicos normales del aeropuerto Tenerife Norte (1971-2000) (AEMET).

INFORMACIÓN CLIMÁTICA	VALORES
Temperatura media anual (°C)	16.5
Media anual de las temperaturas máximas diarias (°C)	20.0
Media anual de las temperaturas mínimas diarias (°C)	12.9
Precipitación anual media (mm)	557
Humedad relativa media (%)	73
Número medio anual de días de precipitación superior o igual a 1 mm	66
Número medio anual de días de nieve	0
Número medio anual de días de tormenta	3
Número medio anual de días de niebla	60
Número medio anual de días de helada	0
Número medio anual de días despejados	46
Número medio anual de horas de sol	2444

1.4. DESCRIPCIÓN DE LA GMB DE PVC

El embalse de Barranco de Benijos se encuentra impermeabilizado con una GMB de poli (cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P o PVC) reforzada con un tejido de hilos sintéticos de poliéster fabricada por Aiscondel. En el momento de su impermeabilización, esta GMB presentaba un espesor de 1.40 mm

Según Hammond et al. (1993), la resina que forma parte de la GMB de PVC (es decir, sin hilos sintéticos) se compone de: 55-60% en masa de PVC, 30-35% de plastificantes y un pequeño % de otros aditivos. Según Hsuan et al. (2008), las GMBs de PVC actuales están compuestas por la resina de PVC en un 50-70%, plastificantes en un 25-35%, negro de carbono entre un 1-2% y otros aditivos entre un 2-5%. Además, estas GMBs pueden ser reforzadas mediante fibra de vidrio o hilos sintéticos.

El calor fue el método de soldadura empleado para la unión entre paños.

2. TOMA DE MUESTRAS

Las muestras analizadas por el CEDEX a lo largo del seguimiento de la GMB de PVC fueron tomadas en diferentes puntos del embalse, variando la orientación y la profundidad. Con respecto a la orientación, las muestras se tomaron en los cuatro puntos cardinales: norte, sur, este y oeste. Además, se tomaron muestras en las zonas de coronación, bajo la berma superior (o zona intermedia) y en el fondo del embalse.

La Figura VI-3 muestra las zonas de toma de muestras del embalse de Barranco de Benijos. En este trabajo se analizarán los resultados de las muestras extraídas en la zona norte coronación (A)

y zona sur coronación (D); así como las muestras extraídas a diferentes profundidades del talud norte, es decir, la zona intermedia identificada por MA y la zona del fondo identificada como IA.

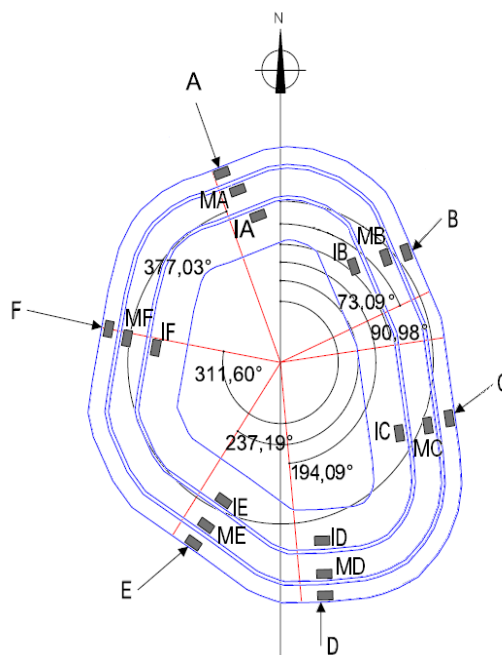


Figura VI-3. Plano de toma de muestras del embalse de Barranco de Benijos.

Puesto que se trata de un ensayo destructivo, en las primeras inspecciones fueron extraídas muestras sólo de algunas zonas que pudieran ocasionar problemas potenciales al embalse. El incremento de las inspecciones y la mayor extracción de muestras en los últimos años, se debe al seguimiento más exhaustivo por la degradación progresiva de la lámina.

Siempre que ha sido técnica y económicamente viable se ha intentado extraer muestras de las zonas norte y sur del embalse. Sin embargo, no siempre ha sido posible puesto que, como se ha mencionado anteriormente, se trata de un ensayo destructivo.

Es importante resaltar que la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos ha sido estudiada durante los 26 años transcurridos desde su instalación, empezando su seguimiento por parte del CEDEX desde el segundo año y medio de encontrarse expuesta. Esta GMB continúa instalada en el embalse en el año 2014 cumpliendo su función de retener el agua en el embalse, proporcionando estanquidad al mismo y evitando fugas de agua.

3. RESULTADOS

En este apartado del trabajo, se mostrarán los resultados obtenidos en el estudio de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos. Posteriormente, estos resultados serán discutidos en función de la información proporcionada para determinar la composición de la GMB, su degradación y la influencia que ejerce la orientación y/o ubicación sobre misma, así como se determinarán posibles índices que permitan definir la durabilidad de este tipo de GMBs. Estos

resultados serán expresados mediante los valores medios obtenidos de acuerdo con la metodología experimental descrita en el Capítulo IV.

Los resultados analizados harán referencia al talud norte y sur coronación, siempre expuestos a las radiaciones solares. También se mostrarán los resultados de la zona norte a diferentes profundidades, siempre que haya sido posible realizar el análisis. Además, a los 24 años de vida útil de la GMB, se pudieron extraer muestras de casi todas las zonas del embalse. Por este motivo, en algunos ensayos se describirán los resultados obtenidos en esta inspección.

3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

Las características generales de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos han sido estudiadas mediante diferentes tipos de ensayos durante los 26 años transcurridos desde su instalación.

3.1.1. Medida del espesor

Los valores obtenidos en la medida del espesor de la GMB de PVC durante 26 años de exposición se encuentran representados en la Figura VI-4. Se puede observar cómo decrece el espesor de la GMB de forma significativa en ambos taludes. El valor inicial de seguimiento realizado por el CEDEX a los 2.5 años de la instalación de la GMB fue de 1.40 mm. El valor en el talud norte a los 26 años es 1.15 mm y en el talud sur de 1.22 mm.

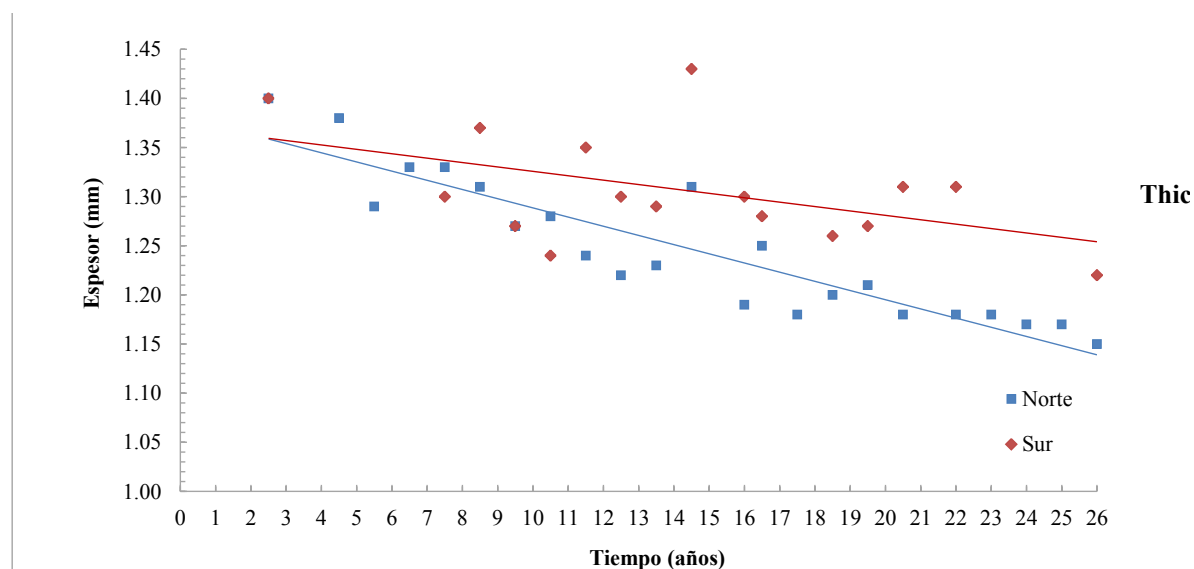


Figura VI-4. Evolución de la medida del espesor en las muestras del talud norte y sur coronación.

La Figura VI-5 muestra la evolución de los resultados de la medida del espesor en las muestras del talud norte coronación a diferentes profundidades. Los resultados muestran una disminución en la medida del espesor, siendo los valores más bajos los obtenidos en las muestras de la zona intermedia del embalse, seguidos de la zona de coronación y por último, el fondo.

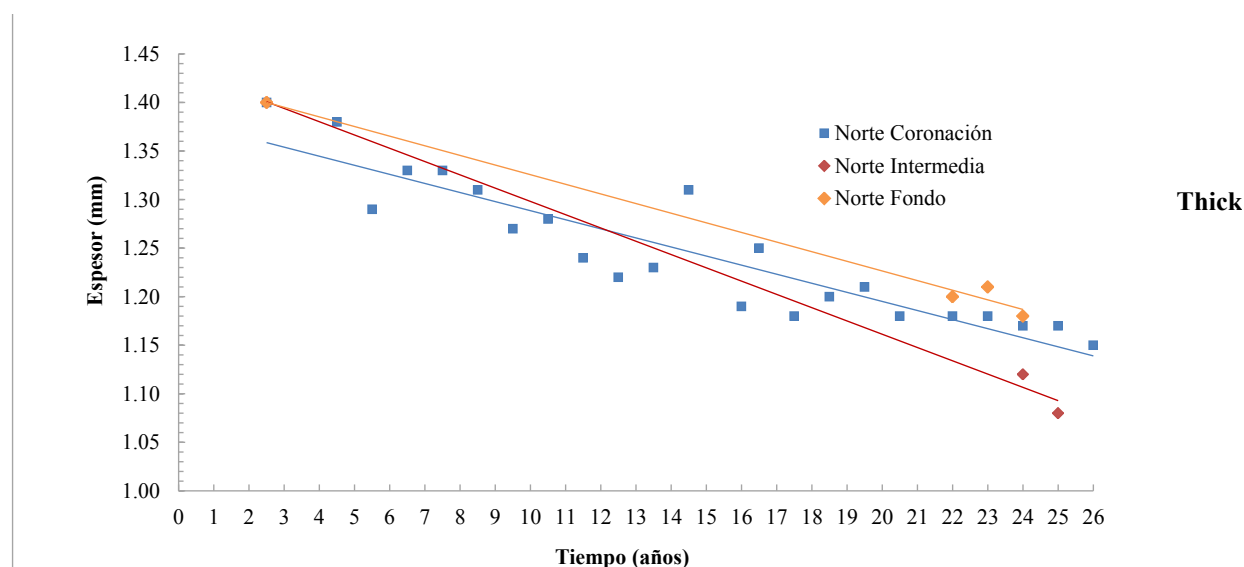


Figura VI-5. Evolución de la medida del espesor en las muestras del talud norte a diferentes profundidades.

3.1.2. Características de tracción

La GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos es una GMB de PVC reforzada con un tejido de hilos sintéticos de poliéster. Por este motivo, las características de tracción mostradas en este apartado se regirán en gran parte, por el estado del refuerzo. Además, pueden existir fluctuaciones en los resultados obtenidos ya que estos ensayos presentan dificultades para preparar probetas exactamente iguales. Por tratarse de un material reforzado, será muy difícil en el corte de la probeta obtener el mismo número de hilos sintéticos que, como se ha citado anteriormente, desempeñan un papel fundamental.

Los valores de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima de la GMB de PVC a lo largo de los 26 años de exposición, se encuentran representados en la Figura VI-6. La tendencia, en ambos taludes, es creciente siendo los valores en sentido longitudinal superiores a los obtenidos en sentido transversal. Además, los valores del talud norte son más elevados que los obtenidos en el talud sur.

El valor inicial de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima a los 2.5 años era 1300 N/50 mm, obteniendo a los 26 años en sentido longitudinal un valor medio en el talud norte de 1900 N/50 mm y en el talud sur de 1737 N/50 mm. En sentido transversal, el valor medio de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima era en el talud norte de 1787 N/50 mm y en el talud sur de 1633 N/50 mm.

Los valores de alargamiento en el punto de carga máxima se encuentran representados en la Figura VI-7. Los valores del talud norte coronación del embalse de Barranco de Benijos son inferiores a los obtenidos en el talud sur, y los valores en sentido longitudinal son inferiores a los obtenidos en sentido transversal. De esta forma, de un valor inicial de alargamiento en el punto de carga máxima del 22%, se obtiene un valor en sentido longitudinal a los 26 años desde su instalación

en el talud norte del 20% y del 21% en el talud sur. Por lo tanto, se puede afirmar que los valores de alargamiento en el punto de carga máxima se mantienen más o menos constantes a lo largo del tiempo. En el caso de los valores en sentido transversal a los 26 años, se obtiene un valor medio del 25% en el talud norte y del 23% en el talud sur.

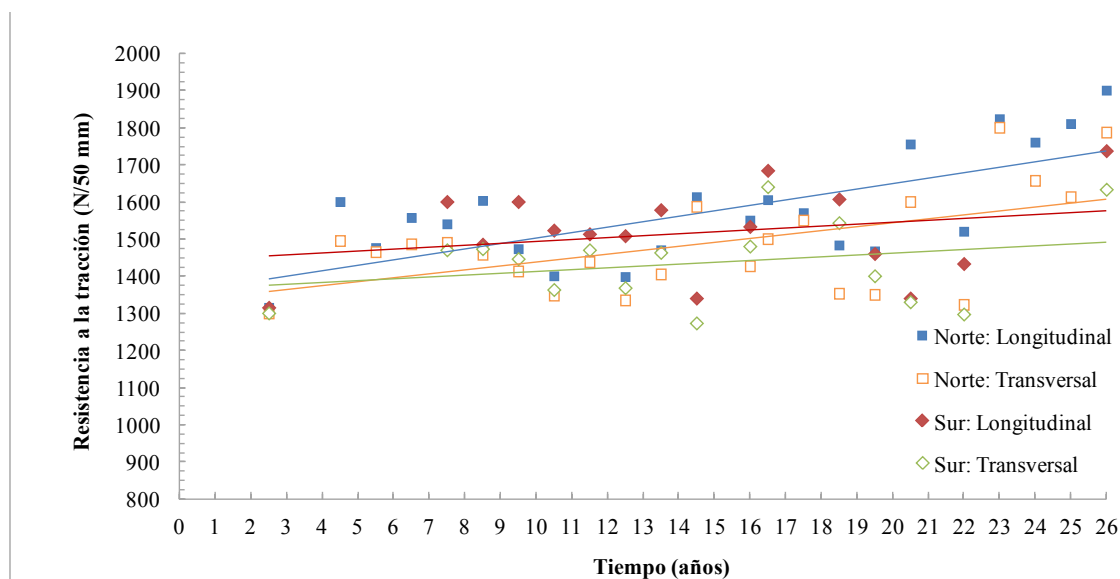


Figura VI-6. Evolución de la resistencia a la tracción en el punto de carga máxima en las muestras del talud norte y sur coronación.

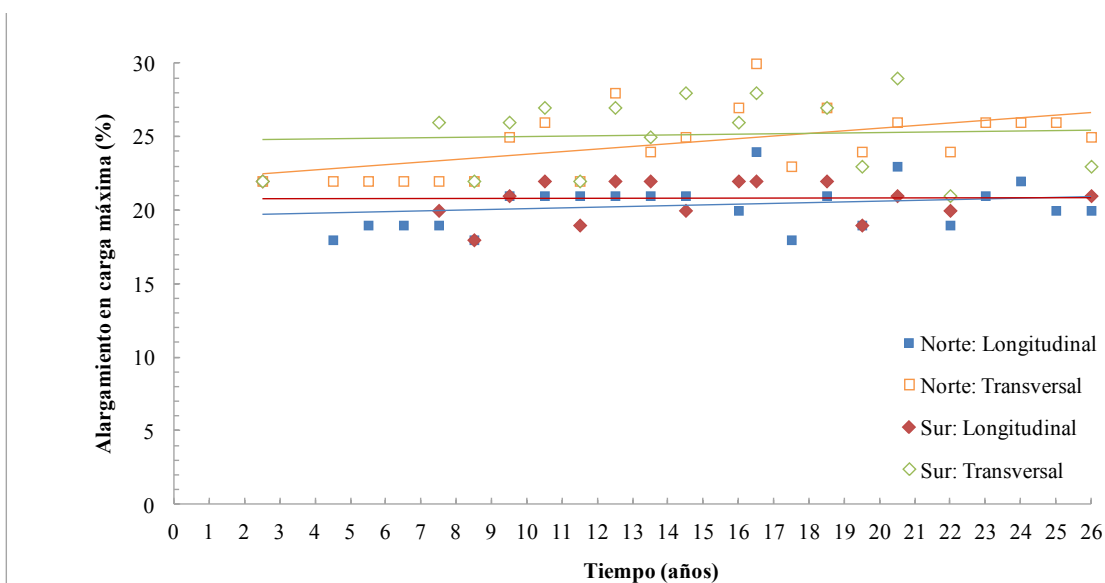


Figura VI-7. Evolución del alargamiento en el punto de carga máxima de las muestras del talud norte y sur coronación.

Los valores de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima en las muestras del talud norte a diferentes profundidades tienden a aumentar a lo largo del tiempo (Figura VI-8). El valor inicial de 1300 N/50 mm a los 2.5 años, asciende en un valor medio en la zona intermedia de 2063 N/50 mm a los 25 años, en la zona coronación a 1810 N/50 mm a los 25 años y en la zona del fondo 1733 N/50 mm a los 24 años.

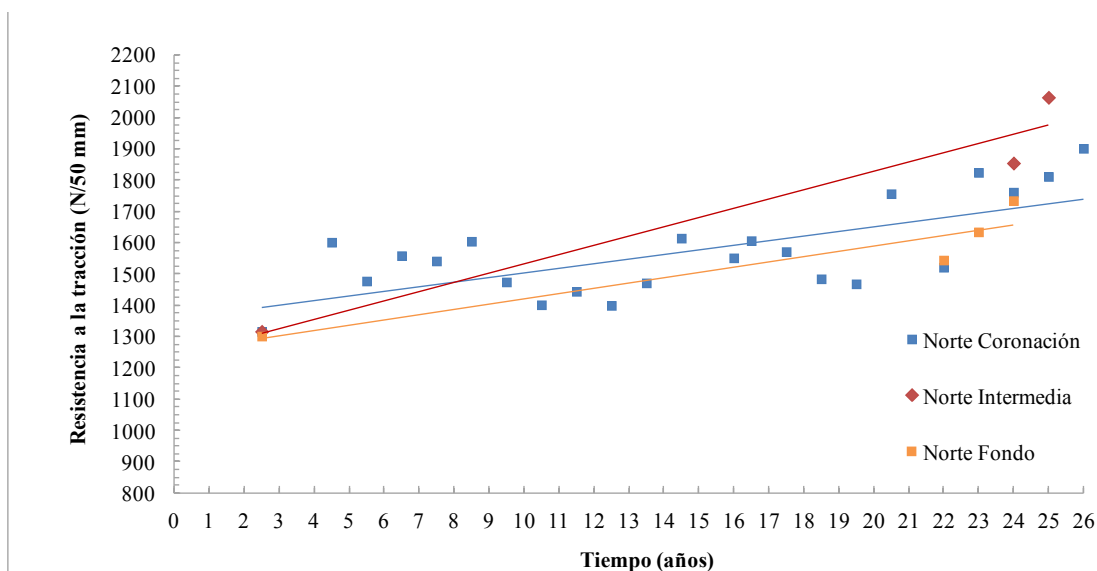


Figura VI-8. Evolución de la resistencia a la tracción en el punto de carga máxima en las muestras del talud norte a diferentes profundidades.

Los valores de alargamiento en el punto de carga máxima tienden a disminuir en los 26 años desde la instalación de la GMB en las muestras extraídas a diferentes profundidades (Figura VI-9). A los 2.5 años desde su instalación el valor era del 22%, obteniendo valores del 17% en la zona intermedia a los 25 años, 20% en la zona de coronación y del 21% en la zona del fondo a los 24 años desde su instalación.

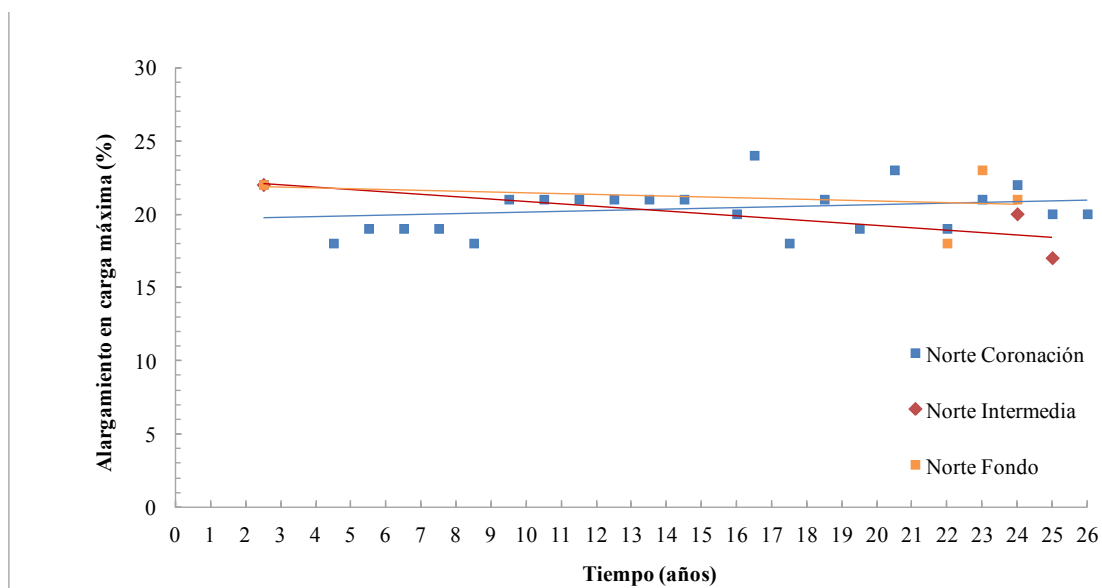


Figura VI-9. Evolución del alargamiento en el punto de carga máxima en las muestras del talud norte a diferentes profundidades.

3.1.3. Resistencia al impacto dinámico y estático

El ensayo de resistencia al impacto dinámico fue superado por todas las probetas cuando se lanzó el percutor desde una altura de 500 mm. Ninguna de las probetas sufrió perforación en la zona de impacto, tal y como se comprobó con la prueba de estanquidad. En el ensayo de resistencia al

impacto dinámico, la altura desde la cual se lanza el percutor sin causar daño en la GMB decrece a lo largo del tiempo en los materiales termoplásticos (Blanco et al. 2012).

La resistencia al punzonamiento de la GMB de PVC presenta una ligera tendencia a aumentar a lo largo del tiempo como se muestra en la Figura VI-10, con valores bastante dispersos en ambos taludes y una tendencia similar.

Por otra parte, el recorrido del punzón antes de perforar (Figura VI-11) tiende a disminuir a lo largo del tiempo. El valor medio a los 2.5 años en el talud norte era de 13 mm, disminuyendo a 10 mm tras 26 años de exposición. El valor medio a los 2.5 años en el talud sur era de 15 mm y ha disminuido a un valor de 11 mm a los 26 años desde su instalación. A diferencia de la resistencia al punzonamiento, los valores en el recorrido del punzón antes de perforar son claramente inferiores en el talud norte con respecto a los obtenidos en el talud sur coronación.

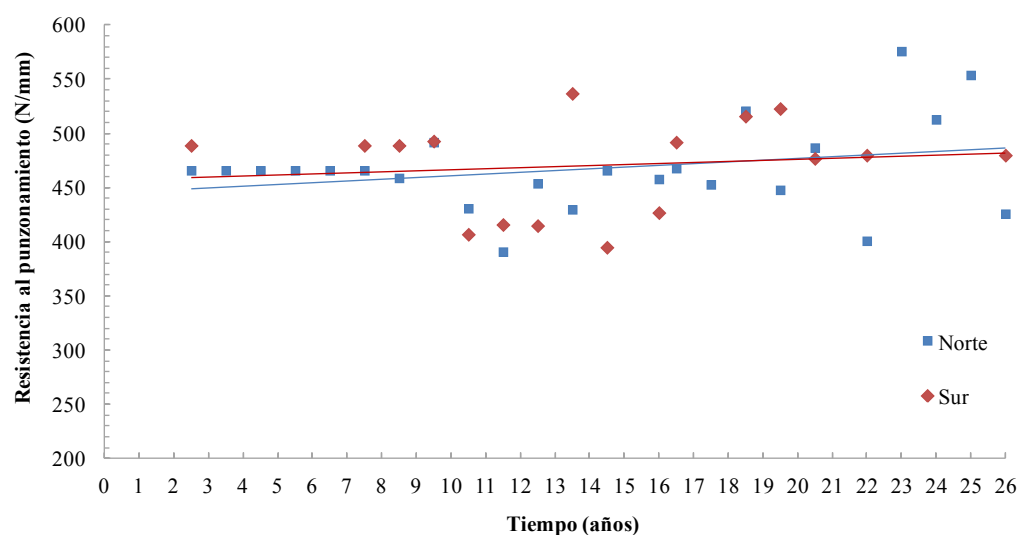


Figura VI-10. Evolución de la resistencia al punzonamiento de la GMB de PVC.

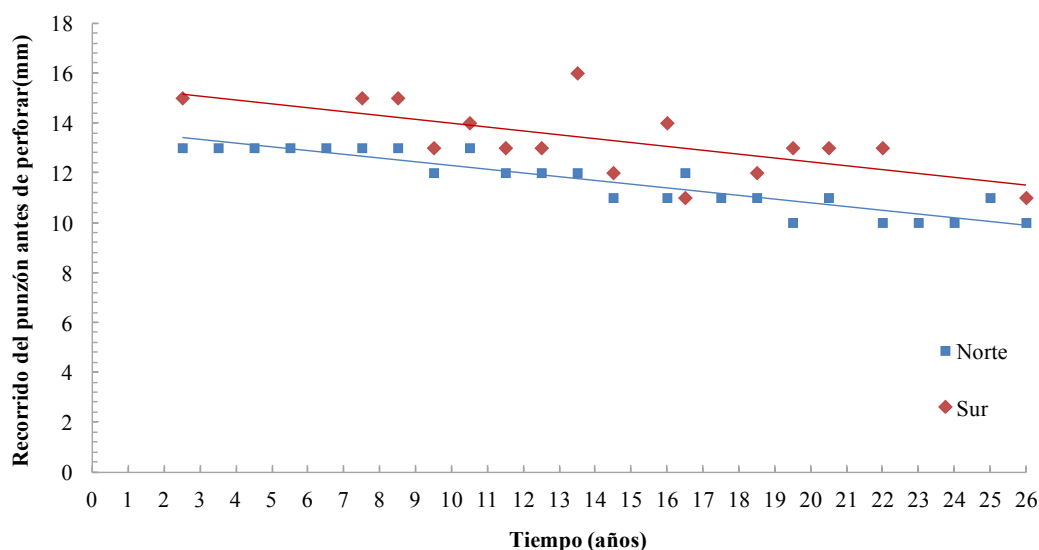


Figura VI-11. Evolución del recorrido del punzón antes de perforar en la GMB de PVC.

La resistencia al punzonamiento de las muestras del talud norte coronación se muestra en la Figura VI-12. La tendencia en todos los casos es creciente, más marcada en las muestras del fondo, posteriormente la zona de intermedia y por último, la zona de coronación. El recorrido del punzón antes de perforar disminuye a lo largo del tiempo (Figura VI-13). El valor medio inicial a los 2.5 años es de 13 mm, disminuyendo a los 10 mm en la muestra de coronación e intermedia a los 24 años y a 11 mm en la muestra del fondo.

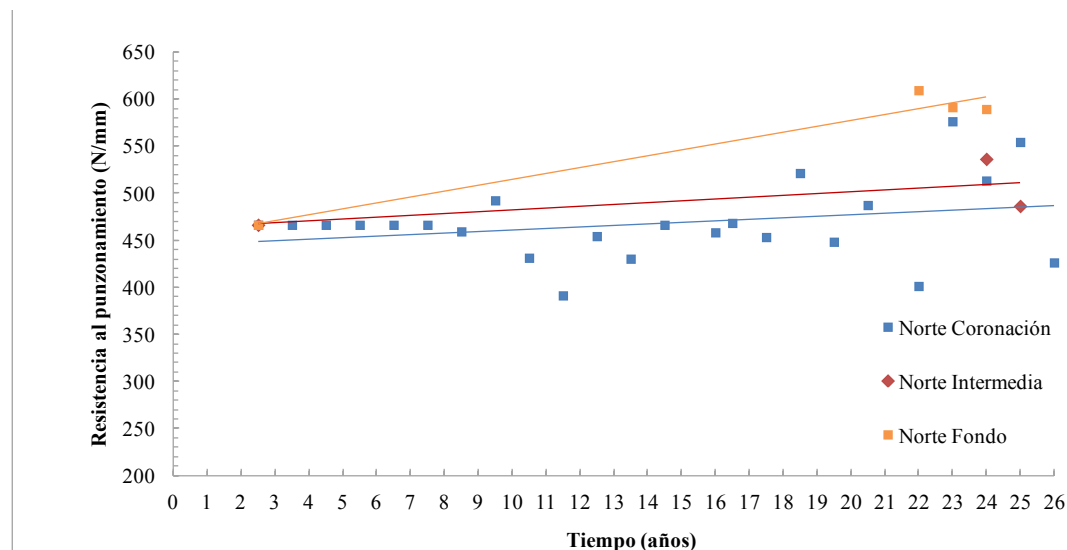


Figura VI-12. Evolución de la resistencia al punzonamiento de la GMB de PVC en el talud norte a diferentes profundidades.

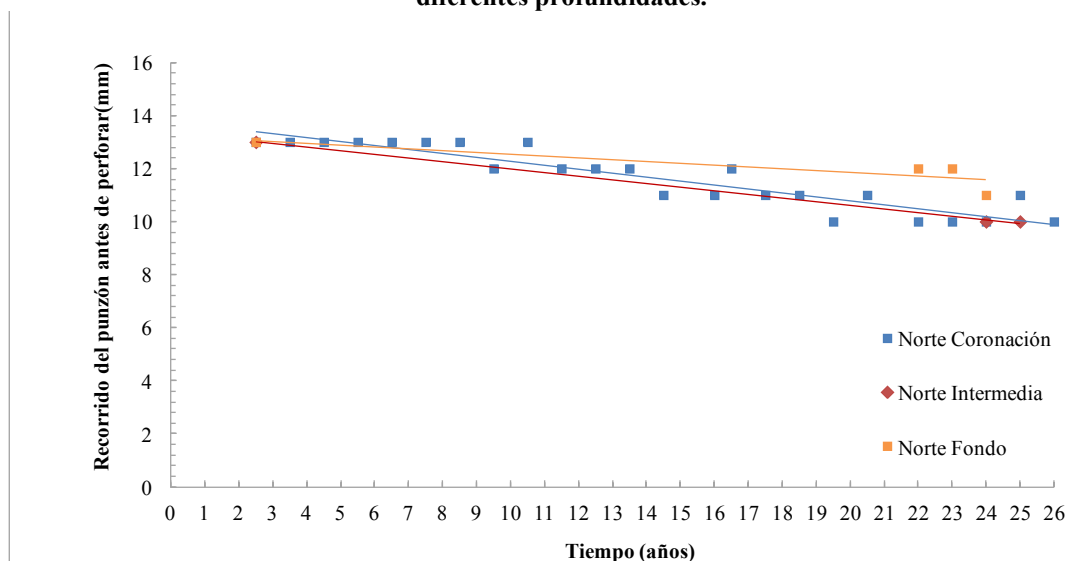


Figura VI-13. Evolución del recorrido del punzón antes de perforar en la GMB de PVC en el talud norte a diferentes profundidades.

3.1.4. Doblado a bajas temperaturas

El ensayo de doblado a bajas temperaturas mostró síntomas de deterioro en las muestras del talud norte coronación a partir de los 17 años de exposición y a los 21 años en el talud sur.

A los 24 de instalación de la GMB en el embalse, este ensayo pudo realizarse en las probetas correspondientes a las muestras de GMB ubicadas en diferentes puntos geográficos del embalse (excepto en la zona sur, D) y a diferentes profundidades. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VI-2 con la nomenclatura de muestras descrita en la Figura VI-3.

Como se puede observar, la zona con mayor degradación es la norte (A) y la que se conserva en mejor estado es la que se encuentra más orientada hacia el sur (E). Además, en la Figura VI-14 se observa que las probetas que no presentan agrietamientos a los 24 años desde la instalación de la GMB son sólo un 13%, un 47% se encuentran en mal estado puesto que se agrietaron todas las probetas y un 40% presentaron un comportamiento regular agrietándose la mitad las mismas.

Tabla VI-2. Resultados del ensayo de doblado a bajas temperaturas en las probetas extraídas a los 24 años.

Doblado a bajas temperaturas (*)	A	B	C	E	F
Coronación → C	Mal	Mal	Regular	Bien	Bien
Zona Intermedia → M	Mal	Regular	Regular	Regular	Mal
Zona Inferior → I	Mal	Mal	Mal	Regular	Regular
Leyenda (*): Mal → La <u>totalidad</u> de las probetas presentaron agrietamientos en el lugar de flexión. Regular → La <u>mitad</u> de las probetas presentaron agrietamientos en el lugar de flexión. Bien → Las probetas <u>no</u> presentaron agrietamientos en el lugar de flexión.					

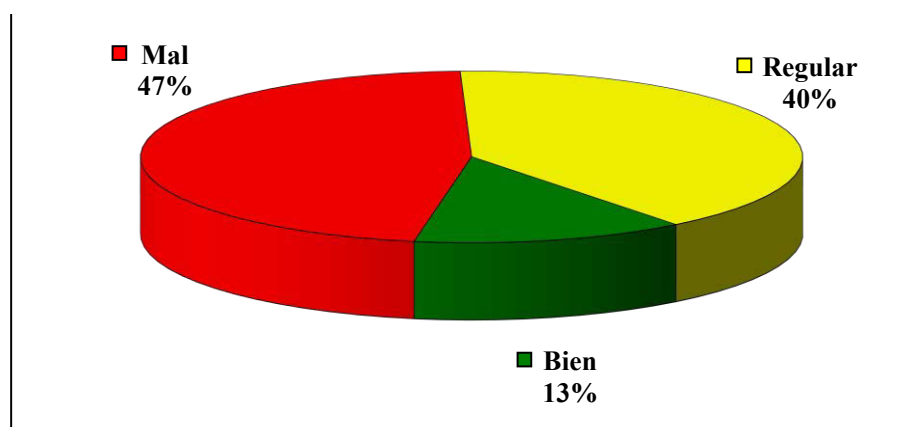


Figura VI-14. Porcentaje de probetas que presentan un comportamiento bueno, malo y regular en el doblado a bajas temperaturas a los 24 años de la instalación en el embalse.

3.1.5. Resistencia de la soldadura por tracción y por pelado

Los resultados de resistencia de la soldadura por el método de tracción y por el método de pelado son representados en la Figura VI-15. El primer valor de resistencia de la soldadura por el método de tracción se obtuvo a los 4.5 años en el talud norte coronación, siendo 1300 N/50 mm. A

los 26 años desde su instalación, el valor medio de las probetas analizadas en la zona norte había ascendido hasta 1713 N/50 mm y en la zona sur a 1530 N/50 mm.

El primer valor de resistencia de la soldadura determinada por el método de pelado fue obtenido a los 7.5 años. En la zona norte este primer valor era de 265 N/50 mm y a los 22 años de 263 N/50 mm. El primer valor a los 7.5 años determinado en las probetas de la zona sur era de 340 N/50 mm, reduciéndose a los 20.5 años a un valor de 267 N/50 mm.

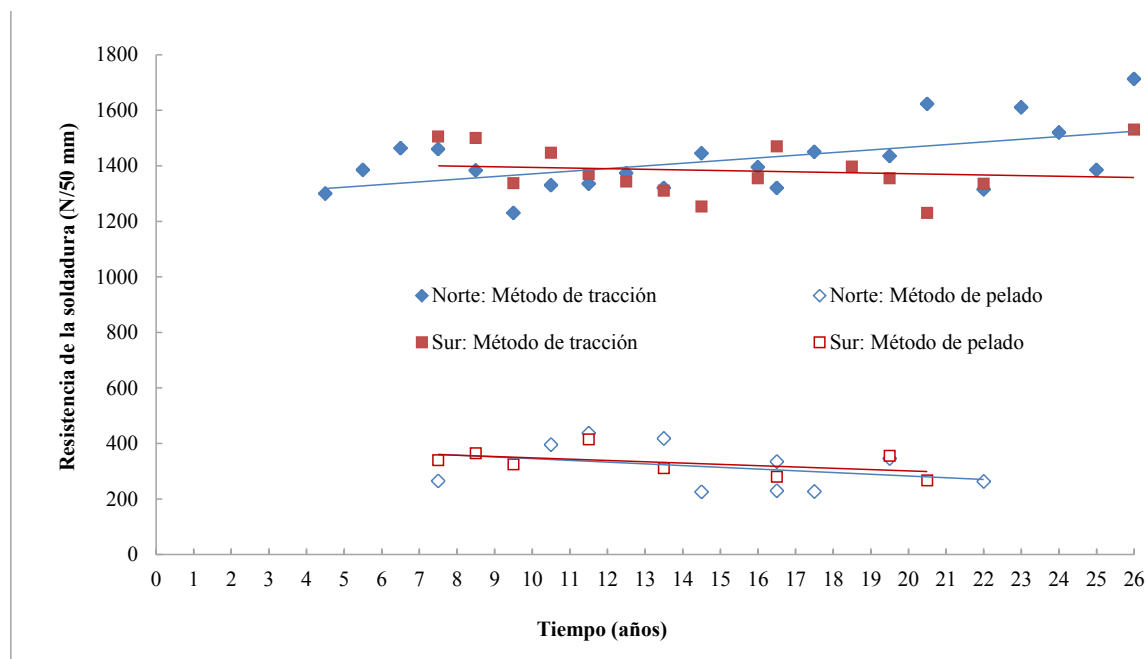


Figura VI-15. Evolución de la resistencia de la soldadura por el método de tracción y pelado en las muestras de la zona norte y sur coronación.

3.1.6. Ensayo de flujo

Las medidas obtenidas en el ensayo de flujo en la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos en la probeta extraída de la GMB de la zona del talud norte coronación a los 26 años fueron, en el flujo superior de $6.9 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$ y en el flujo inferior de $1.8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$.

Los ensayos realizados en la probeta extraída de la GMB de la zona intermedia del talud norte coronación en la misma inspección (a los 26 años) fueron, en el flujo superior de $2.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$, no siendo posible determinar el flujo inferior. Por lo tanto, los valores obtenidos en la zona intermedia del embalse fueron inferiores a los obtenidos en la zona norte coronación.

La GMB de Barranco de Benijos supera a los 26 años de exposición los requerimientos establecidos para las GMBs nuevas en Francia, lo cual quiere decir una velocidad de flujo inferior a $10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$ (AFNOR 2013).

3.2. CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS

Las muestras del talud norte y del talud sur han sido analizadas mediante microscopía óptica de reflexión (MOR) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con el fin de estudiar el deterioro superficial de la GMB.

3.2.1. Microscopía óptica de reflexión

La Figura VI-16 muestra las microfotografías MOR a 40x de las zonas norte y sur coronación a los 26 años de exposición en el embalse por su cara externa, y en la Figura VI-17, por su cara interna. De la misma forma, se muestran las microfotografías a 60x por la cara externa en la Figura VI-18 y por la cara interna, en la Figura VI-19.

Tanto en las microfotografías tomadas a 40x como las tomadas a 60x, la cara externa del material muestra síntomas de deterioro con microgrietas en la zona norte coronación y con microporos en la zona sur coronación. Por la cara interna, se muestra una superficie más homogénea y uniforme, especialmente en la zona sur.

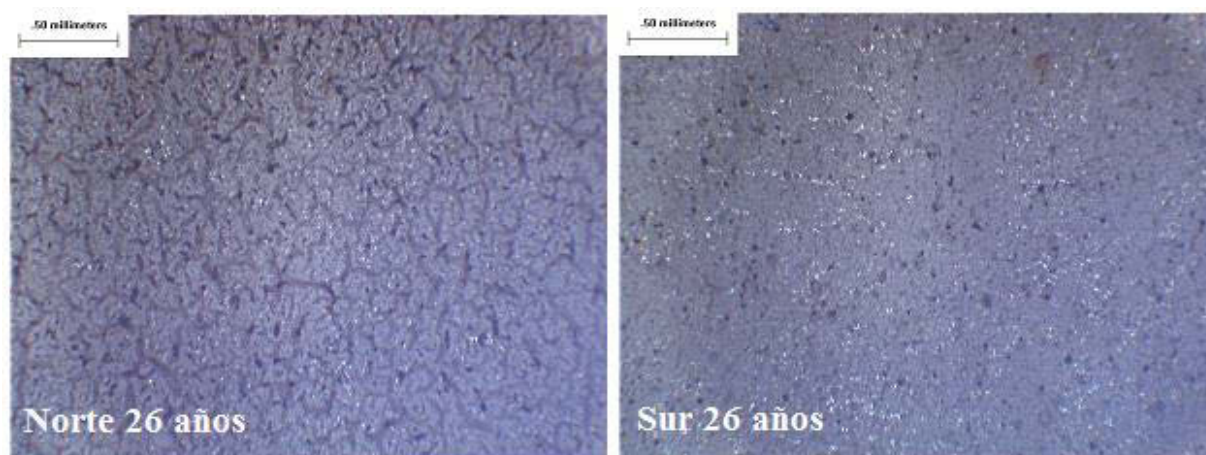


Figura VI-16. Microfotografías MOR a 40x del talud norte y sur coronación por la cara externa.

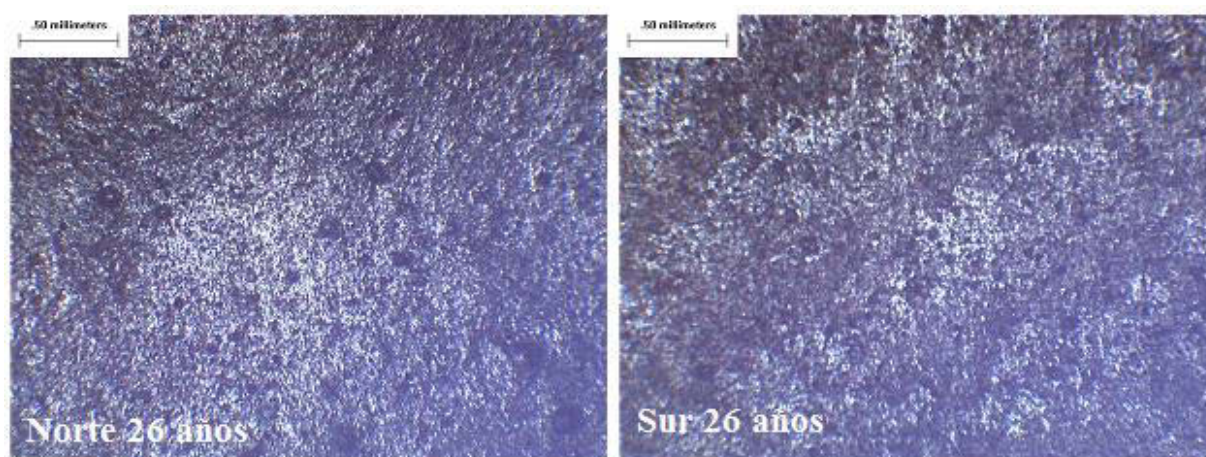


Figura VI-17. Microfotografías MOR a 40x del talud norte y sur coronación por la cara interna.

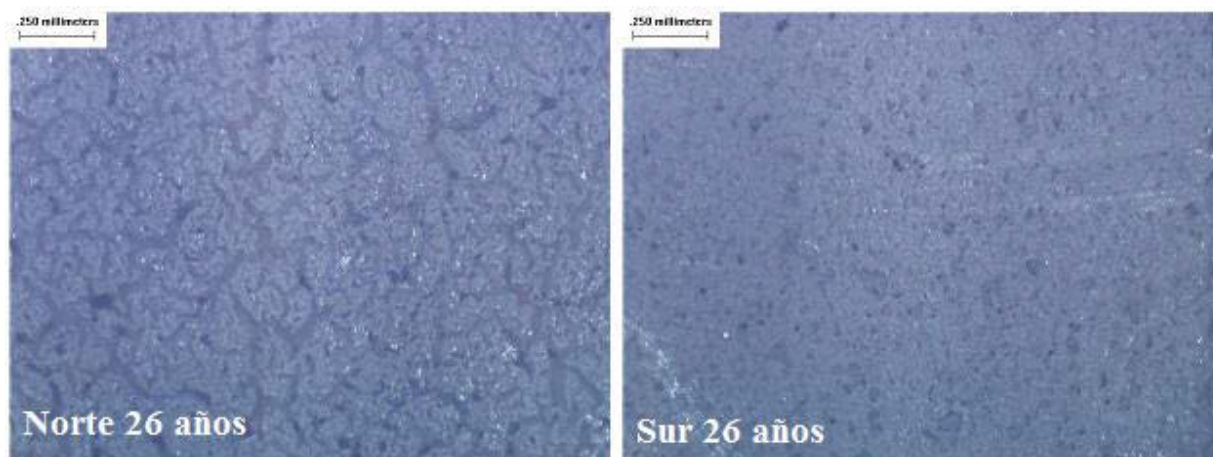


Figura VI-18. Microfotografías MOR a 60x del talud norte y sur coronación por la cara externa.

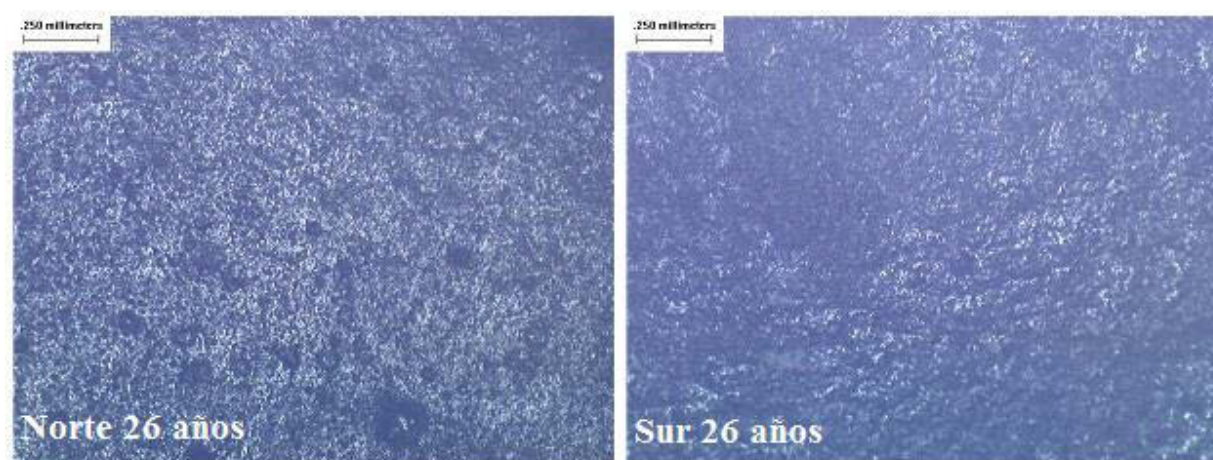


Figura VI-19. Microfotografías MOR a 60x del talud norte y sur coronación por la cara interna.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido

La Figura VI-20 presenta la evolución superficial de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos con microfotografías MEB a 90x de las probetas analizadas a los 16.5, 24 y 26 años por la cara externa de las zonas norte y sur coronación. El deterioro superficial es destacable, con la aparición de microgrietas a lo largo del tiempo, mucho más abundantes en el talud norte coronación que en el talud sur coronación.

De la misma forma, la Figura VI-21 muestra las microfotografías a 900x de las muestras de la zona norte y sur coronación a los 16.5, 24 y 26 años. En esta Figura VI-21, se pueden observar de forma más clara los microporos, microgrietas y microfisuras que presenta la GMB con un deterioro superficial mucho mayor en la zona norte que en la zona sur coronación.

La Figura VI-22 muestra las microfotografías obtenidas a 90x y 900x de las muestras de las zonas norte y sur coronación por su cara interna. En ambos casos se observa una superficie homogénea con algunos microporos, más presentes en la zona norte que en la zona sur.

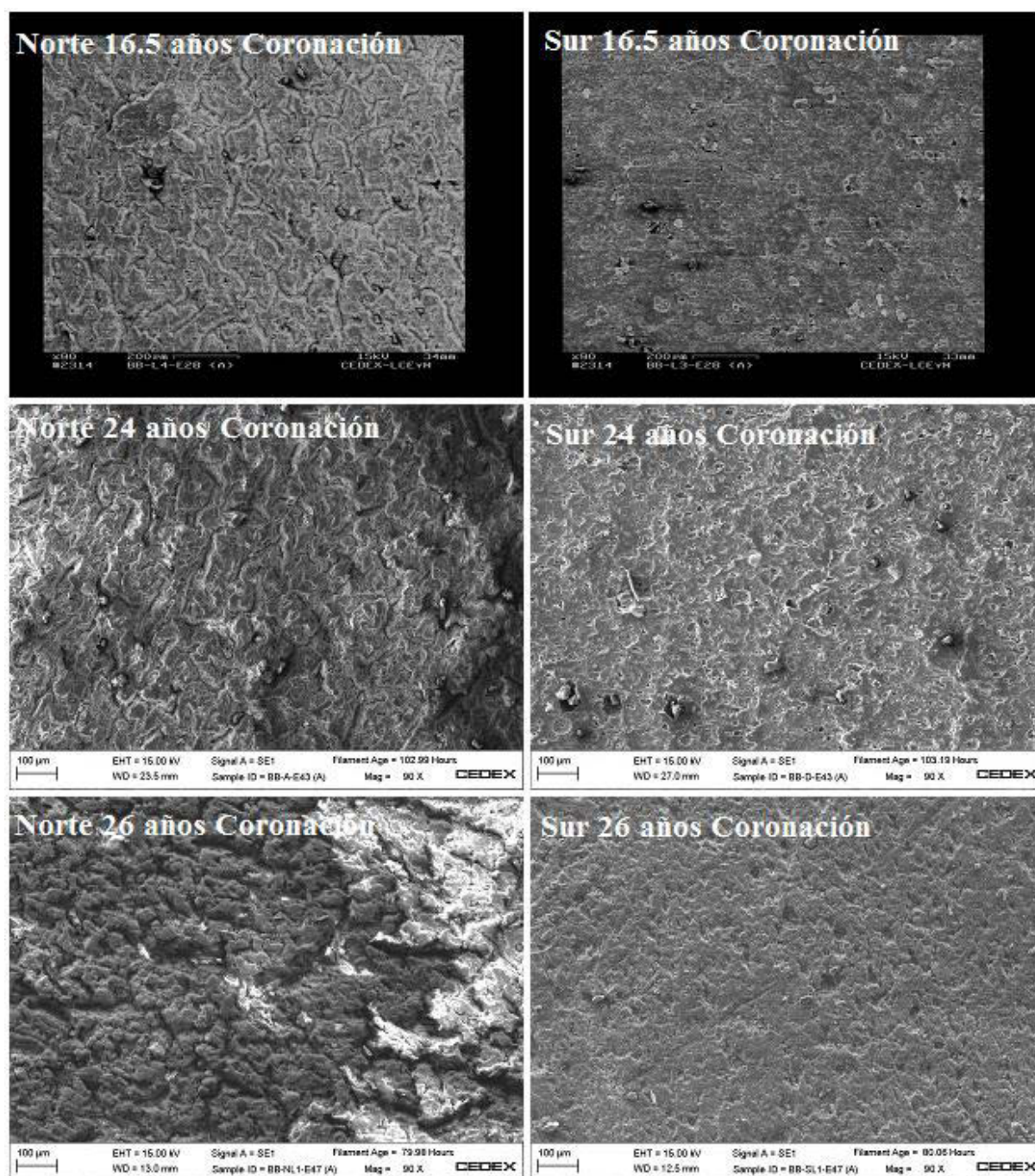


Figura VI-20. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur por la cara externa en las zonas de coronación.

La Figura VI-23 muestra las microfotografías obtenidas a 90x de las muestras a los 24 años de las zonas norte y sur de la GMB a diferentes profundidades en el embalse. De esta forma se analizaron las muestras procedentes de la zona de coronación, intermedia y del fondo.

Es difícil comparar las microfotografías de la Figura VI-23 ya que la zona intermedia muestra gran cantidad de frústulas, nombre que reciben las paredes celulares de unas microalgas denominadas diatomeas. La presencia de esta frústulas muy abundantes en la zona intermedia impide ver con claridad el deterioro superficial del material.

Las paredes celulares de las diatomeas, pueden observarse con mayor claridad en la Figura VI-24 donde se comparan las zonas de coronación intermedia y fondo de las zonas norte y sur mediante microfotografías tomadas a 900x.

Tanto la Figura VI-23 como la Figura VI-24, muestran una zona de coronación muy degradada con abundantes y profundas microgrietas y microfisuras, siendo el deterioro mucho mayor en la zona norte que en la zona sur. También se puede observar el deterioro que sufre la GMB en el fondo del embalse, siempre cubierto por el agua y sin incidencia de radiación solar directa. La zona próxima al fondo presentó microgrietas en ambos taludes en las muestras analizadas a los 24 años de exposición en el embalse.

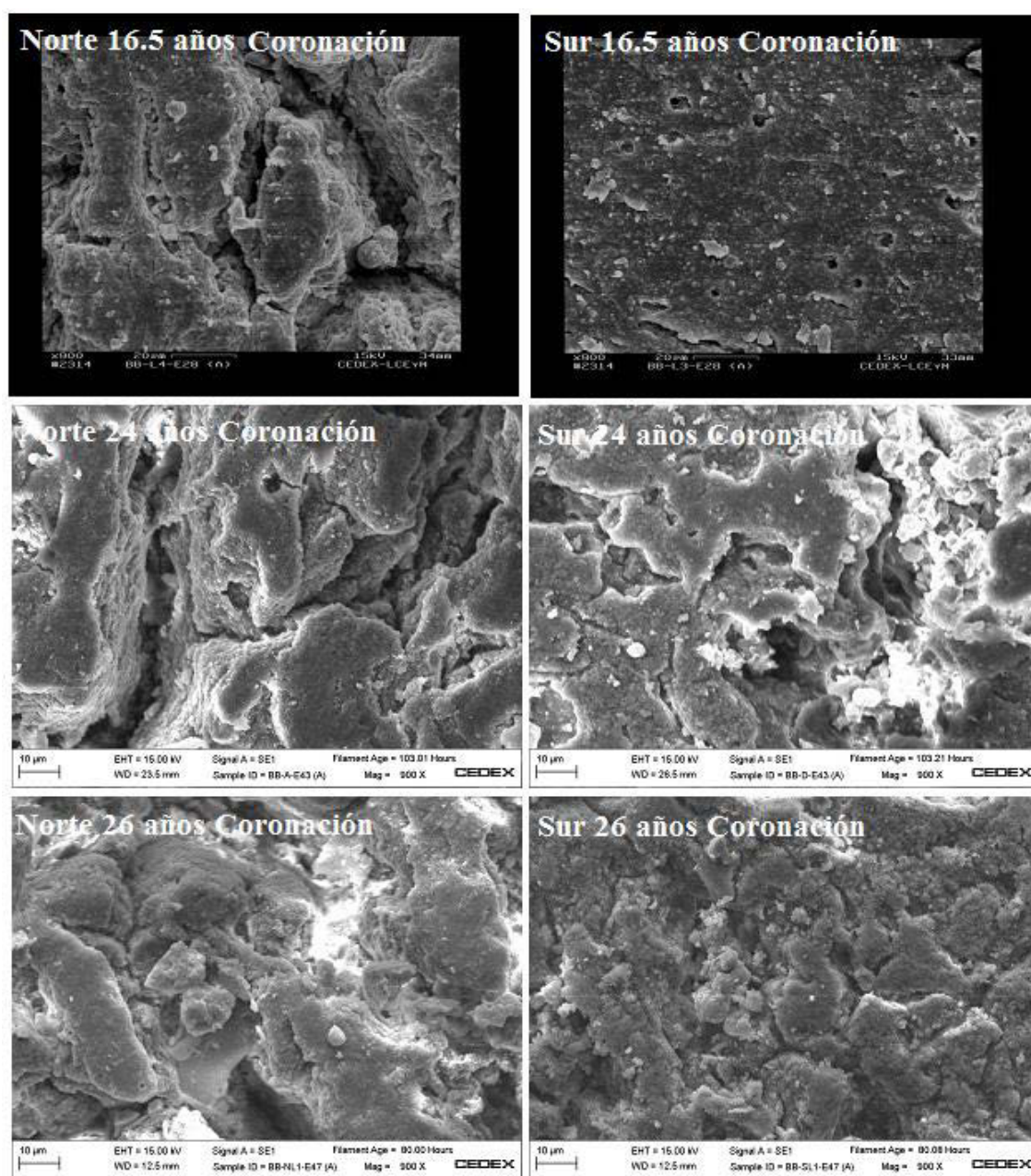


Figura VI-21. Microfotografías MEB a 900x del talud norte y sur por la cara externa en las zonas de coronación.

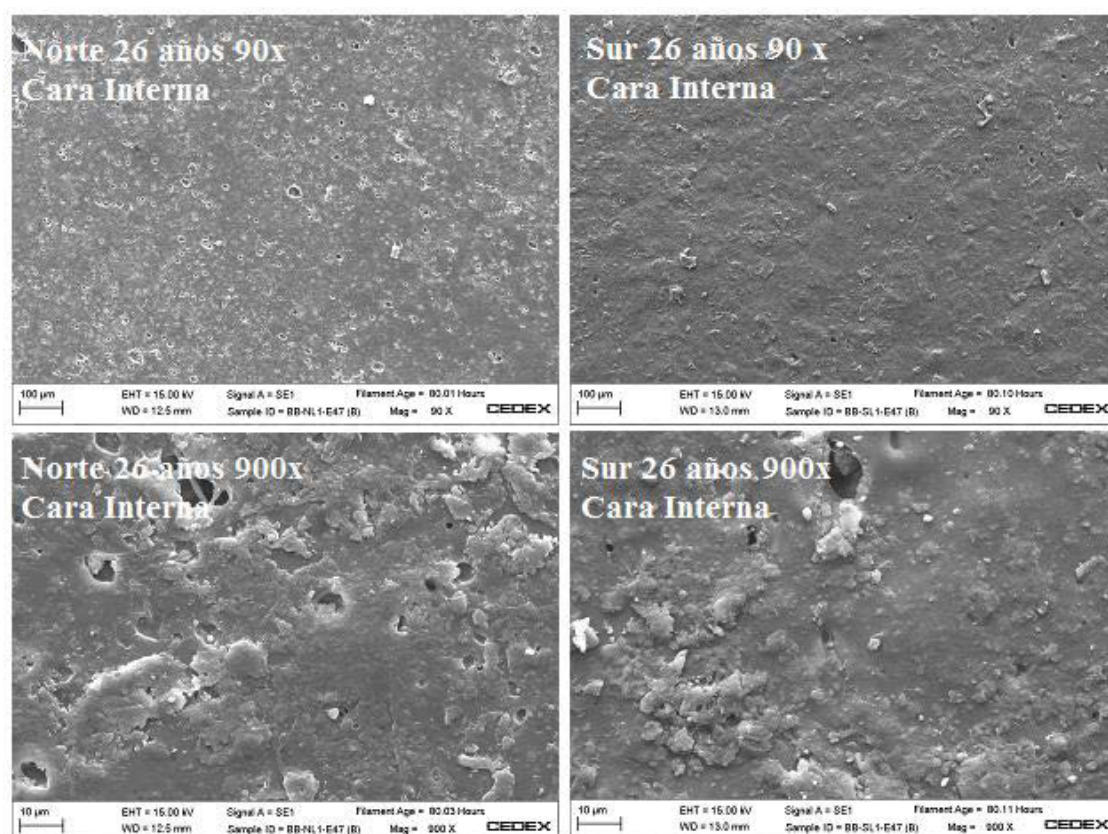


Figura VI-22. Microfotografías MEB a 90x y 900x del talud norte y sur en la zona de coronación a los 26 años por la cara interna.

3.3. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA GMB DE PVC

Las muestras de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos del talud norte y sur fueron analizadas mediante diferentes técnicas analíticas con el fin de intentar determinar la composición de la misma. La composición inicial de esta GMB era desconocida.

El primer análisis llevado a cabo fue el microanálisis por rayos-X en las probetas de las muestras extraídas de la zona norte y sur coronación a los 26 años desde su instalación en el embalse, con objeto de identificar elementos químicos relacionados con compuestos y/o aditivos de la GMB, así como para determinar la posible existencia de un biofilm superficial.

Los plastificantes son aditivos añadidos a las GMBs de PVC para otorgar la flexibilidad que necesita este material en su aplicación en obras hidráulicas, por este motivo, los plastificantes fueron extraídos, y se cuantificó su contenido a lo largo de los 26 años transcurridos desde la instalación de la GMB. Estos plastificantes se analizaron mediante cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas con objeto de cuantificar el número de plastificantes que forman parte de la formulación, su proporción en la formulación y su identificación.

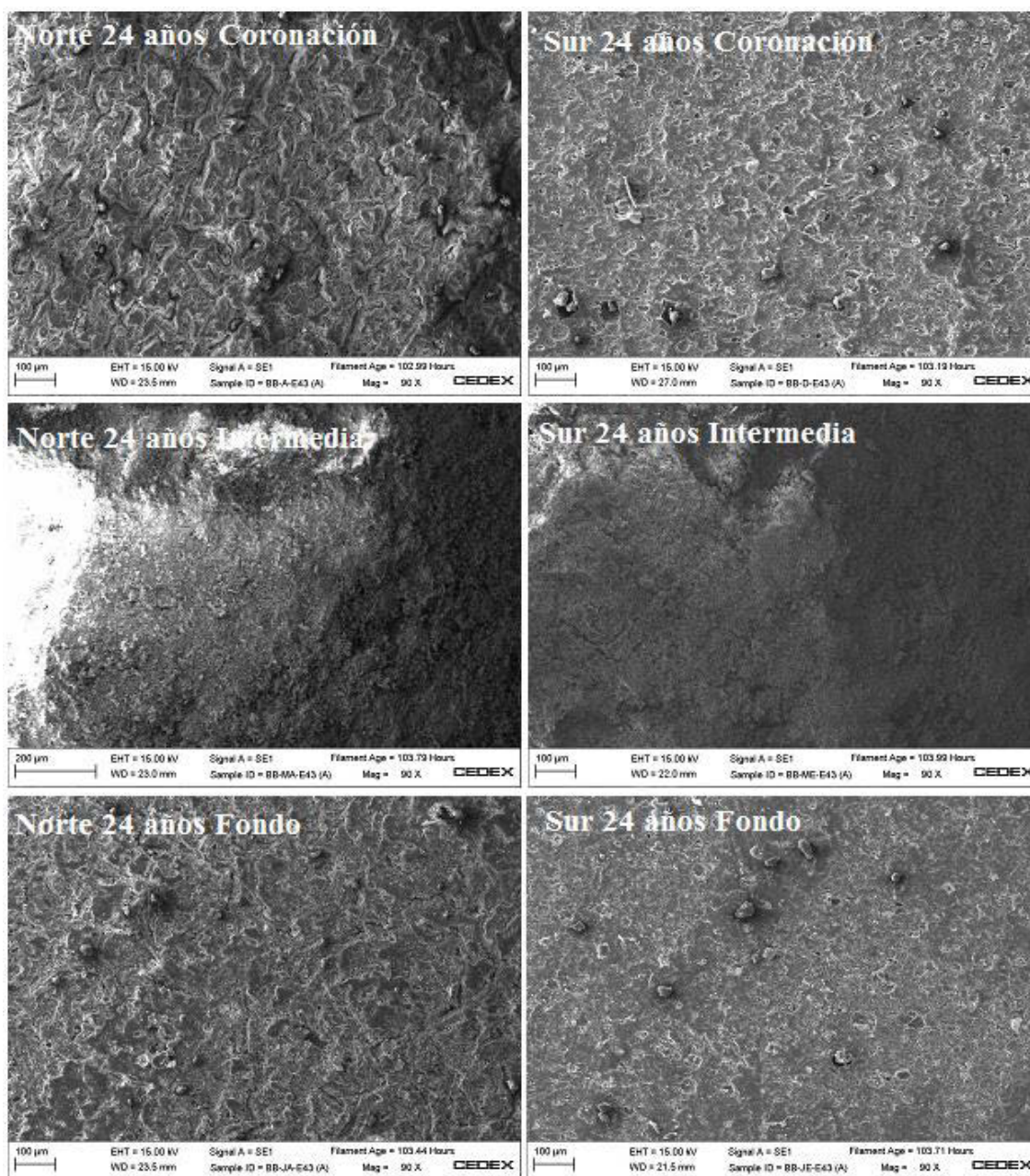


Figura VI-23. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur por la cara externa en las zonas de coronación, intermedia y fondo a los 24 años.

3.3.1. Análisis de elementos químicos

Los resultados del microanálisis de las probetas extraídas de las muestras del talud norte y sur coronación de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos a los 26 años por la cara externa, se encuentran representados en la Figura VI-25.

En esta Figura VI-25 se muestra la presencia de cloro (Cl) componente de la propia macromolécula de PVC. Además, también se mostró la presencia de titanio (Ti) en ambos taludes. Este elemento, suele asociarse con un aditivo utilizado normalmente en la formulación de las GMBs, el dióxido de titanio (TiO_2).

El alto contenido en silicio (Si) se debe a la presencia de microalgas depositadas sobre la GMB. Estas microalgas son diatomeas y se caracterizan por poseer una pared celular de sílice denominada frústula.

Aparecen además otra serie de elementos químicos externos a la GMB, por ejemplo, cuando se realiza el análisis en el punto (1) de la Figura VI-26. Estos elementos podrían pertenecer a depósitos de material de zonas adyacentes al embalse y/o a un “biofilm” creado sobre la GMB. Los elementos detectados han sido: magnesio (Mg), calcio (Ca), sodio (Na), potasio (K), aluminio (Al) y hierro (Fe).

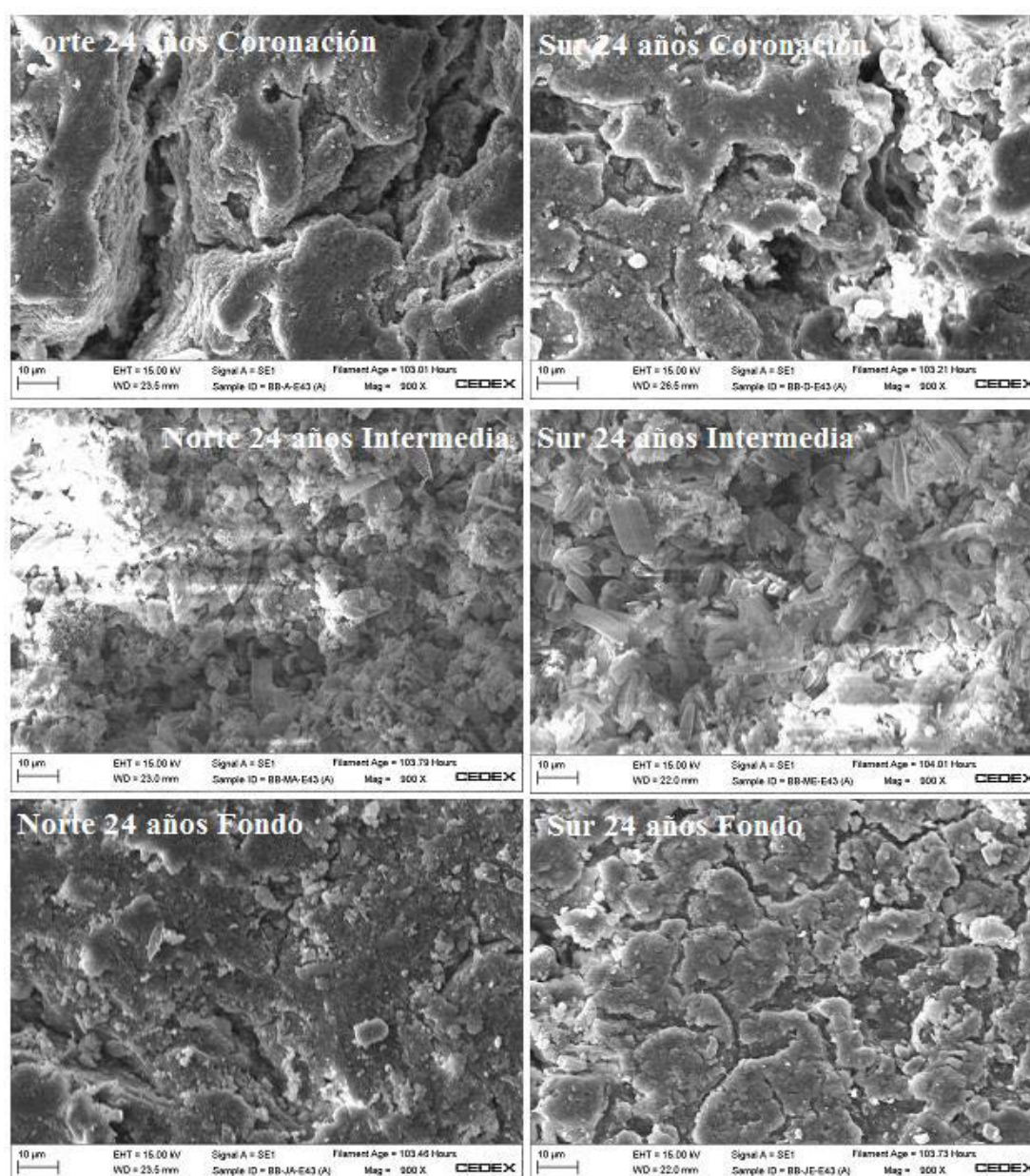


Figura VI-24. Microfotografías MEB a 900x del talud norte y sur por la cara externa en las zonas de coronación, intermedia y fondo a los 24 años.

La detección de Ca también podría deberse a la presencia de otros aditivos utilizados en la formulación de la GMB, como los estabilizantes de estearato de calcio, o las cargas de carbonato de

calcio. Sin embargo, la presencia de Ca únicamente fue detectada en la cara externa de la GMB, por lo que se atribuye la presencia de este elemento químico a depósitos de las zonas adyacentes al embalse.

El análisis de la GMB en ambos taludes por su cara interna únicamente mostró la presencia de los elementos químicos propios de la macromolécula de PVC y los elementos del recubrimiento, por lo que no se muestran en la Figura VI-25 por no aportar ninguna información adicional.

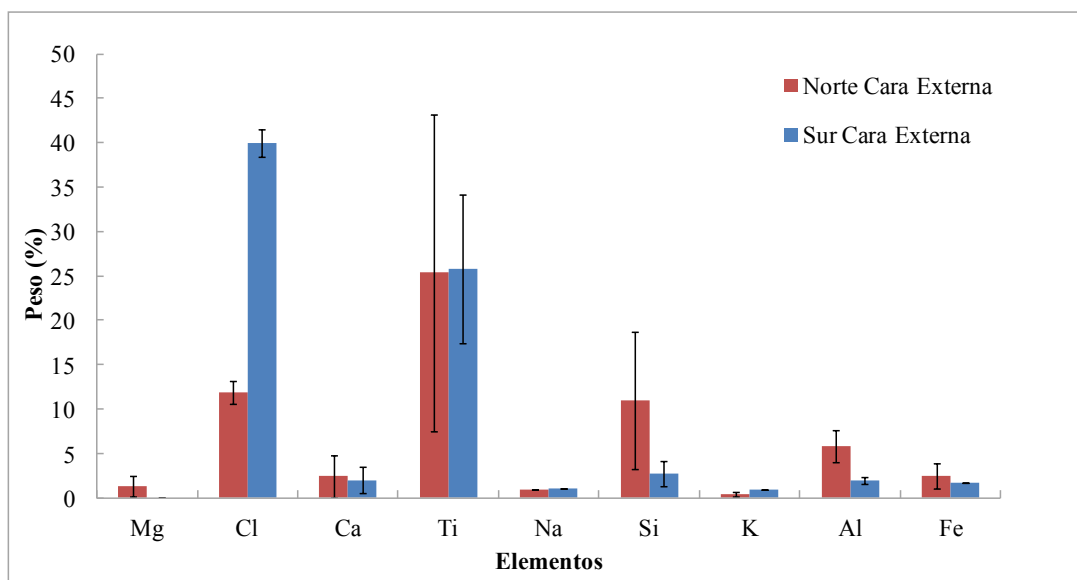


Figura VI-25. Elementos presentes en las probetas analizadas de las muestras talud norte y sur de la GMB de PVC por microanálisis por rayos-X a los 26 años.

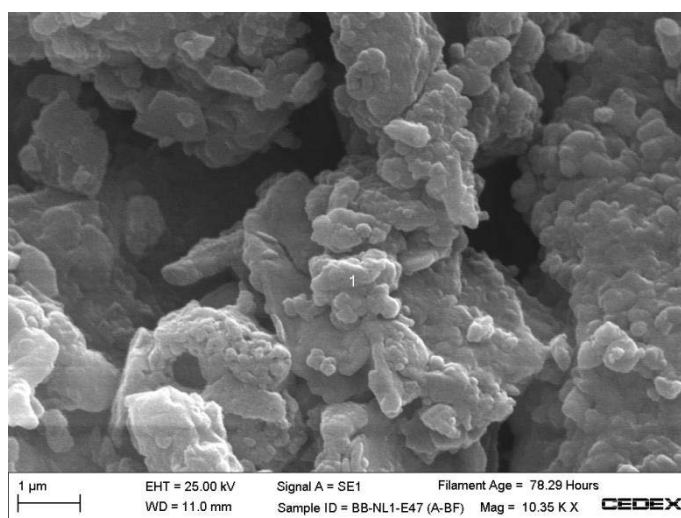


Figura VI-26. Microanálisis por rayos-X de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos de probeta del talud norte coronación a los 26 años.

3.3.2. Extracción de los plastificantes

Los plastificantes de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos han sido extraídos mediante la utilización de un equipo Soxhlet de extracción automática con éter dietílico tal y como se indica en el Capítulo IV de Metodología Experimental.

La Figura VI-27 muestra la evolución del contenido en plastificantes del talud norte y del talud sur coronación en la GMB de PVC. La composición inicial de la GMB mostró un contenido inicial en plastificantes (a los 2.5 años) del 32.3%. Se observa como a lo largo del tiempo el contenido en plastificantes en el talud norte es inferior al contenido determinado para el talud sur. Los valores obtenidos en el talud norte coronación muestran un contenido en plastificantes a los 26 años del 15.3% y en el talud sur del 18.7%.

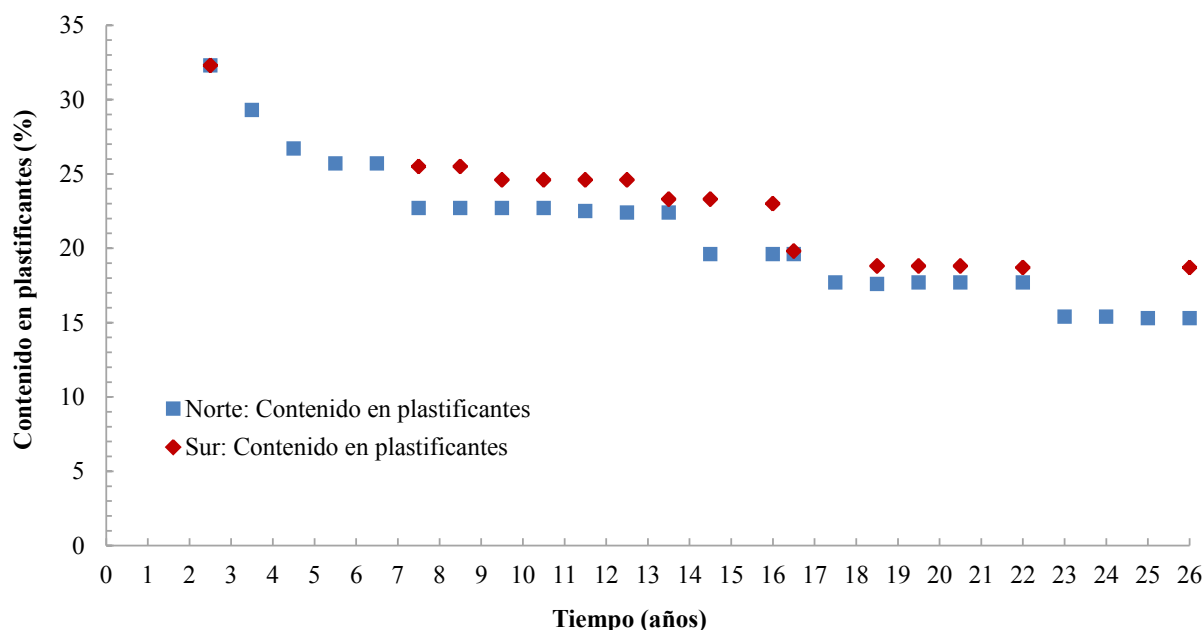


Figura VI-27. Contenido en plastificantes a lo largo del tiempo de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, taludes norte y sur coronación.

La Figura VI-27 muestra cómo el contenido en plastificantes disminuye en ambos casos a lo largo del tiempo de una forma “escalonada”. Esta tendencia indica que el contenido en plastificantes no disminuye a lo largo del tiempo de una forma lineal.

Además, las curvas de contenido en plastificantes se encuentran separadas entre sí a lo largo del tiempo en una relación que se encuentra entre el 1.20 y 1.25. Por ejemplo, si dividimos el contenido en plastificantes de la zona sur a los 26 años entre el contenido en plastificantes de la zona norte, obtenemos una relación de 1.22 ($18.7\% \div 15.3\% = 1.22$)

En la inspección realizada a los 24 años desde la instalación de la GMB, se pudieron extraer muestras de todas las zonas del embalse (Figura VI-3). La Figura VI-28 muestra el contenido en plastificantes en todas las zonas del embalse. Se puede observar cómo la zona norte es la zona con menor contenido en plastificantes, especialmente en la zona norte coronación (A) con un valor de contenido en plastificantes de 15.3% y en la zona norte intermedia (MA) con un valor de 14.8%. También se puede observar cómo las zonas menos degradadas son las zonas sur (E) y oeste (F), en todas las profundidades del embalse.

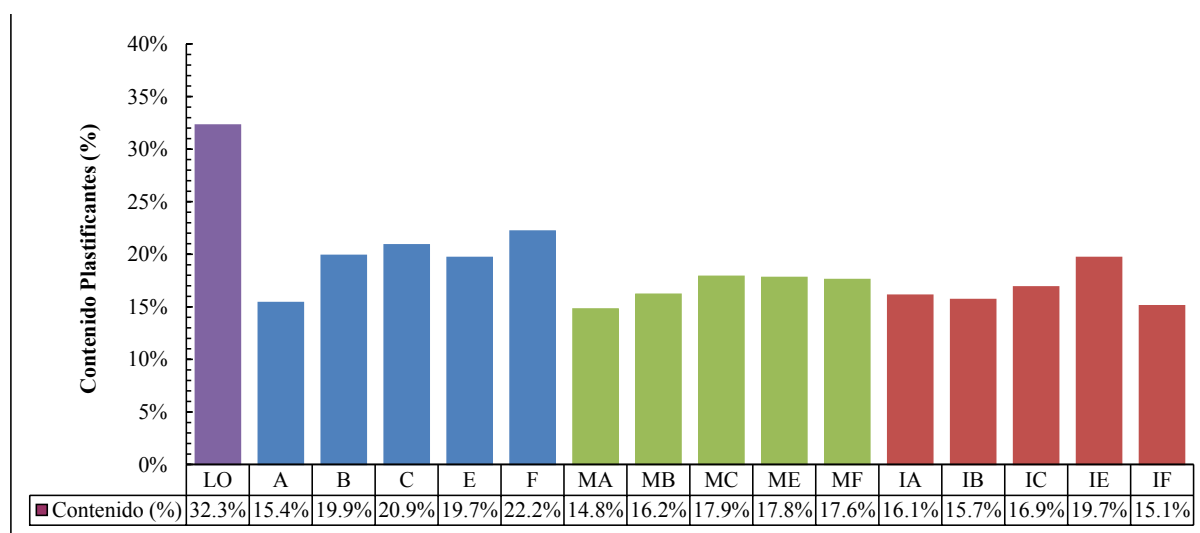


Figura VI-28. Contenido en plastificantes en las zonas de coronación, intermedia y fondo a los 24 años de instalación de la GMB.

3.3.3. Identificación de los plastificantes

3.3.3.1. Análisis de los plastificantes por infrarrojo por transformada de Fourier

Tras la extracción de los plastificantes de la GMB con éter dietílico, estos fueron analizados con el fin de determinar la composición de la GMB. La primera técnica utilizada fue el análisis infrarrojo por transformada de Fourier (IRTF) donde se identificaron las bandas de absorción características de los ftalatos de alquilo.

Tabla VI-3. Bandas de absorción de los plastificantes de la GMB de Barranco de Benijos.

Longitud de onda (cm ⁻¹)	Grupo químico
3080	Tensión H-C= de los anillos aromáticos
2965-2875	Grupos metilo y alquilo
1720	Grupo carbonilo (C=O) de los ésteres aromáticos
1600-1475	Tensión de los C=C del esqueleto del anillo
1270	Tensión asimétrica del enlace O-C-O
1130	Tensión simétrica del enlace O-C-O
740	Flexión fuera del plano del C-H, característica de la disustitución del anillo aromático en posición orto

3.3.3.2. Análisis de los plastificantes por cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas

La técnica de cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas fue utilizada para determinar con exactitud el tipo de plastificante utilizado en la formulación.

La técnica de cromatografía de gases proporciona información del número de componentes presentes en el plastificante, determinados en función de su tiempo de retención en la columna cromatográfica, así como la proporción en la que se encuentran en la formulación.

Esta técnica se complementa con la espectrometría de masas, que facilita un espectro por cada uno de los componentes que aparecen en el cromatograma y que permite llegar a la identificación de cada una de las fracciones.

A continuación, se describen los resultados obtenidos para la muestra tomada en el embalse de Barranco de Benijos, en la zona norte coronación, en la GMB de PVC-P extraída a los 4 años de su instalación en el embalse. Este ensayo ha podido realizarse gracias a que se habían conservado muestras antiguas en el laboratorio de las inspecciones iniciales realizadas en el mismo.

El cromatograma de la Figura VI-29, muestra la existencia de tres picos representativos a tiempos de retención de 42.35, 56.73 y 82.19 minutos. Estos resultados indican la presencia de tres tipos diferentes de plastificantes, con porcentajes del 3.60%, 3.42% y 92.98%, respectivamente.

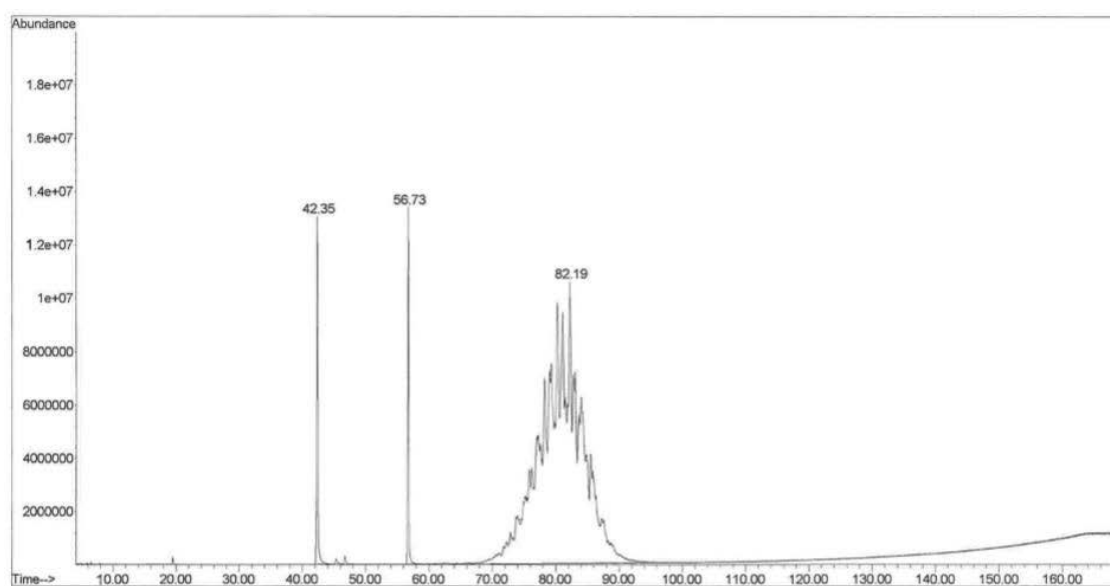


Figura VI-29. Cromatograma de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos a los 4 años de exposición en la zona norte coronación.

El análisis del primero de los picos del cromatograma, proporcionó como resultado el espectro de masas que se corresponde con la Figura VI-30, así como los datos que aparecen reflejados en la Tabla VI-4. Esta información permitió determinar el primer componente del plastificante, que se identificó como *ftalato de bencilbutilo* (Figura VI-31).

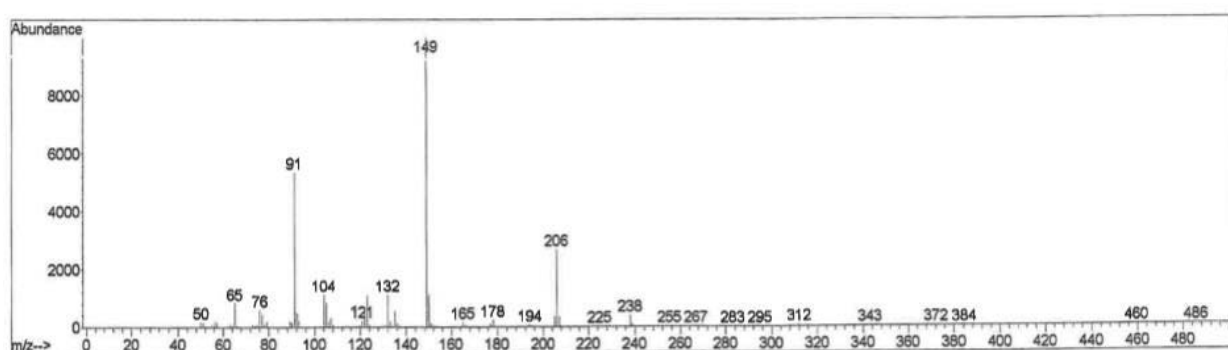


Figura VI-30. Espectro de masas del pico a 42.35 minutos de tiempo de retención de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos.

La fórmula química del ftalato bencilbutilo (BBzP, por sus siglas inglesas) es $C_{19}H_{20}O_4$ y su masa molecular de 312.36 g/mol.

Tabla VI-4. Fragmentaciones correspondientes al pico a 42.35 minutos.

MS	m/z	INTENSIDAD RELATIVA
206	$C_{12}H_{14}O_3^+$	28
149	$C_8H_5O_3^+$	100
91	C_7H_7	54

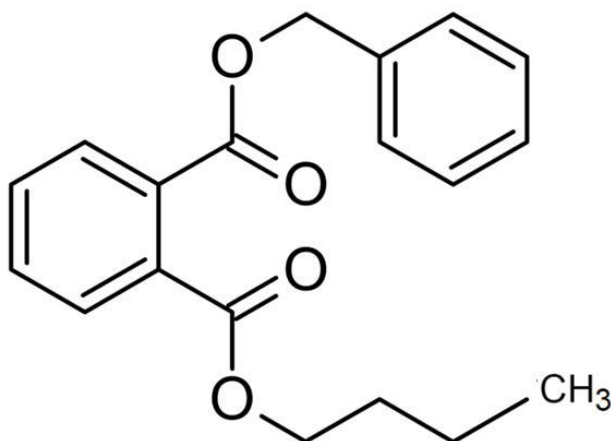


Figura VI-31. Estructura química del ftalato de bencilbutilo.

El análisis del segundo de los picos del cromatograma, proporcionó como resultado el espectro de masas que se corresponde con la Figura VI-32, así como los datos que aparecen reflejados en la Tabla VI-5. Esta información permitió determinar el segundo componente del plastificante, que se identificó como *ftalato de bis(2-etilhexilo)* (Figura VI-33).

La fórmula química del ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP, por sus siglas inglesas) es $C_{24}H_{38}O_4$ y su masa molecular de 390.56 g/mol.

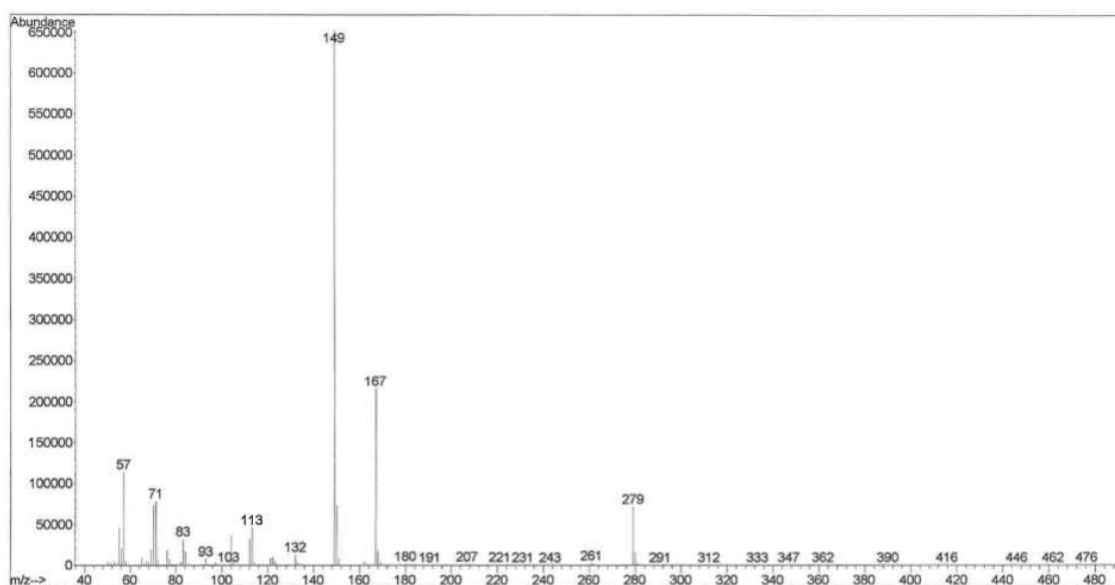
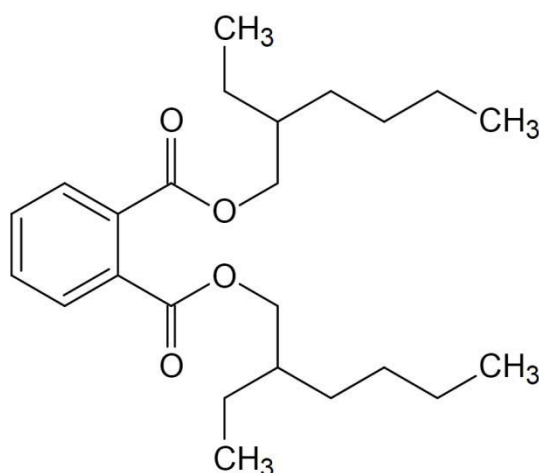


Figura VI-32. Espectro de masas del pico a 56.73 minutos de tiempo de retención de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos.

Tabla VI-5. Fragmentaciones correspondientes al pico a 56.73 minutos

MS	m/z	INTENSIDAD RELATIVA
279	$C_{16}H_{23}O_4^+$	10
167	$C_8H_7O_4^+$	31
149	$C_8H_5O_3^+$	100
113	$C_8H_{17}^+$	8
57	$C_4H_9^+$	14

**Figura VI-33. Estructura química del ftalato de bis(2-etilhexilo).**

El análisis del tercer y último de los picos, proporcionó como resultado el espectro de masas que se corresponde con la Figura VI-34, además de los datos que aparecen reflejados en la Tabla VI-6. Esta información permitió determinar el tercer componente del plastificante, que se identificó como *ftalato de diisodecilo* (Figura VI-35).

La fórmula química del ftalato de diisodecilo (DIDP, por sus siglas inglesas) es $C_{28}H_{46}O_4$ y su masa molecular de 446.66 g/mol.

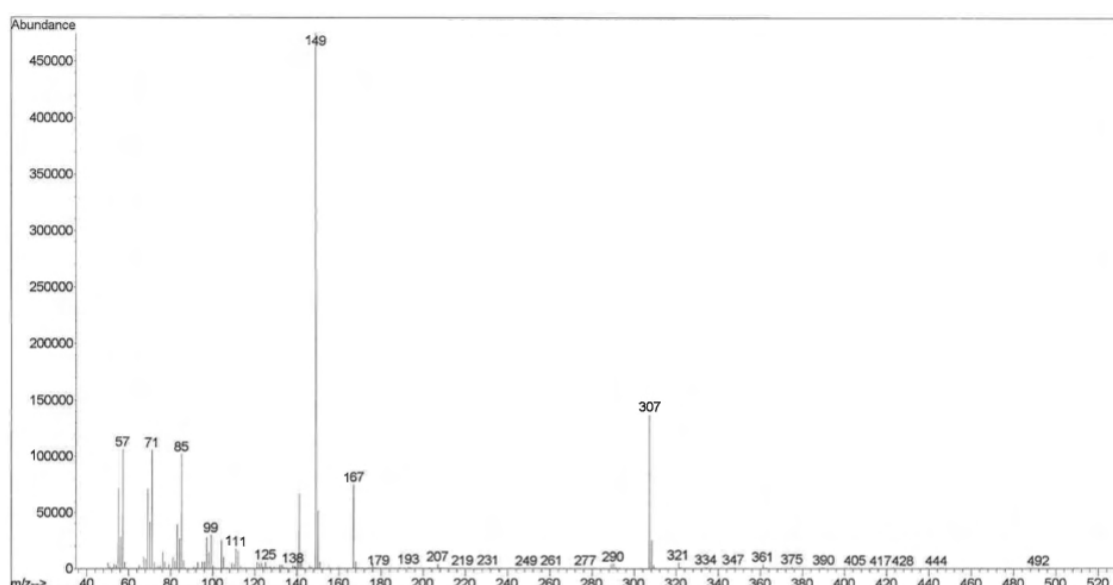
**Figura VI-34. Espectro de masas del pico a 82.19 minutos de tiempo de retención de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos.**

Tabla VI-6. Fragmentaciones correspondientes al pico a 82.19 minutos.

MS	m/z	INTENSIDAD RELATIVA
307	$C_{18}O_4H_{27}^+$	31
167	$C_8H_7O_4^+$	20
149	$C_8H_5O_3^+$	100
85	$C_6H_{13}^+$	22
57	$C_4H_9^+$	22

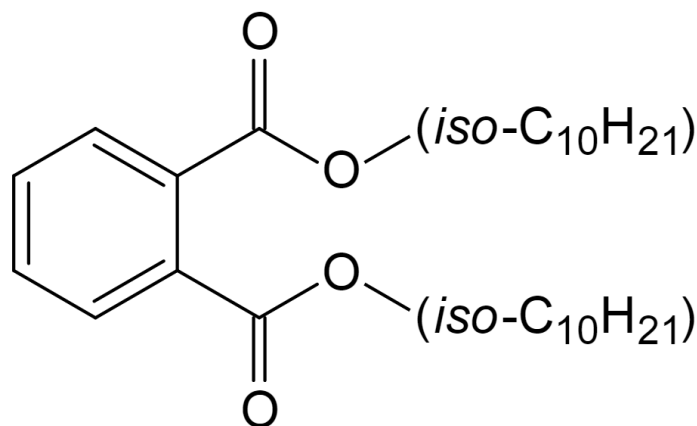


Figura VI-35. Estructura química del ftalato de diisododecilo.

Posteriormente, se realizó el mismo ensayo para las muestras extraídas a los 24 años desde la instalación en el embalse de Barranco de Benijos de la GMB de PVC. Se mostrarán los resultados obtenidos en la zona norte intermedia y en la zona norte fondo, ya que los plastificantes de la zona norte coronación no pudieron ser analizados.

El cromatograma de la muestra de la zona intermedia a los 24 años de la Figura VI-36, indica la existencia de dos picos representativos a tiempos de retención de 56.67 y 82.05 minutos. Estos resultados indicaron la presencia únicamente de dos de los plastificantes detectados anteriormente. Los valores obtenidos fueron: un porcentaje del 2.73%, para el ftalato de bis(2-etilhexilo) con tiempo de retención 56.67 minutos, y un porcentaje del 97.27% para el ftalato de diisododecilo con un tiempo de retención de 82.05 minutos. Por lo tanto, el ftalato de bencilbutilo ya no se encontraba presente en la formulación de los plastificantes de la GMB de la zona intermedia a los 24 años.

El cromatograma de la muestra de la zona del fondo a los 24 años (Figura VI-37), indica la existencia únicamente de dos de los plastificantes, al igual que en la muestra de la zona intermedia. Estos plastificantes mostraron dos picos representativos a tiempos de retención de 56.68 y 80.13 minutos. Los valores obtenidos fueron: un porcentaje del 3.24%, para el ftalato de bis(2-etilhexilo) con tiempo de retención 56.68 minutos, y 96.76% para el ftalato de diisododecilo con un tiempo de retención de 80.13 minutos. Por lo tanto, se comprueba que el plastificante ftalato de bencilbutilo también ha migrado en la muestra extraída de la GMB instalada en el fondo del embalse.

Mediante la técnica CG-MS, únicamente se identificaron plastificantes (ftalatos) en la solución de extracción. Es posible que durante la extracción se hayan extraído otro tipo de aditivos, si bien se encontrarían en una proporción muy pequeña. Realizando la suposición de que únicamente

los plastificantes ftálicos fueron extraídos, se calculó el porcentaje de cada uno de ellos en función del contenido en plastificantes procedente de la extracción. Los datos se encuentran reflejados en la Tabla VI-7.

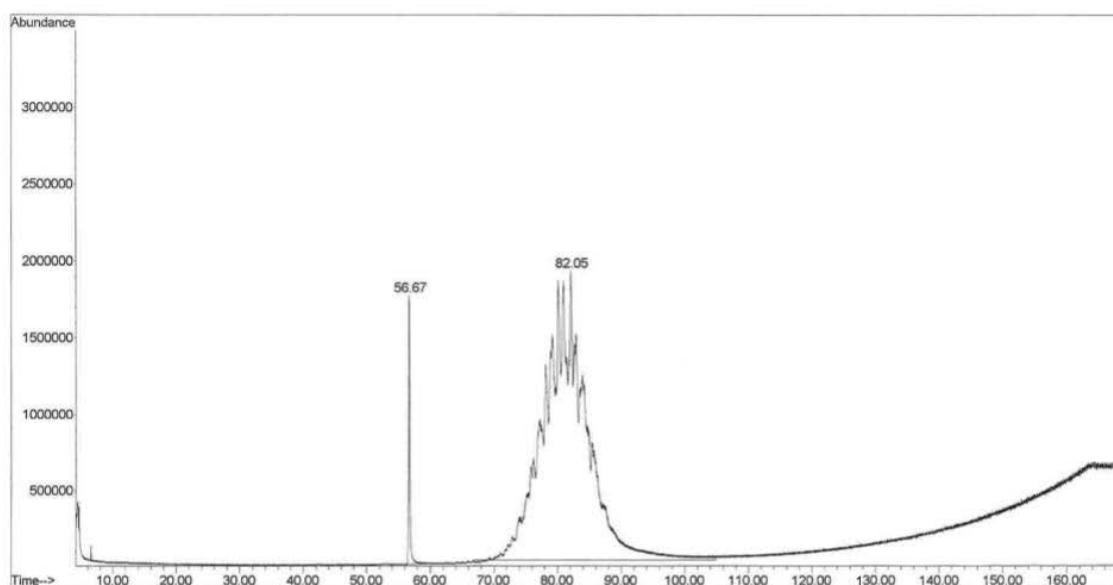


Figura VI-36. Cromatograma de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos a los 24 años de exposición en la zona norte intermedia.

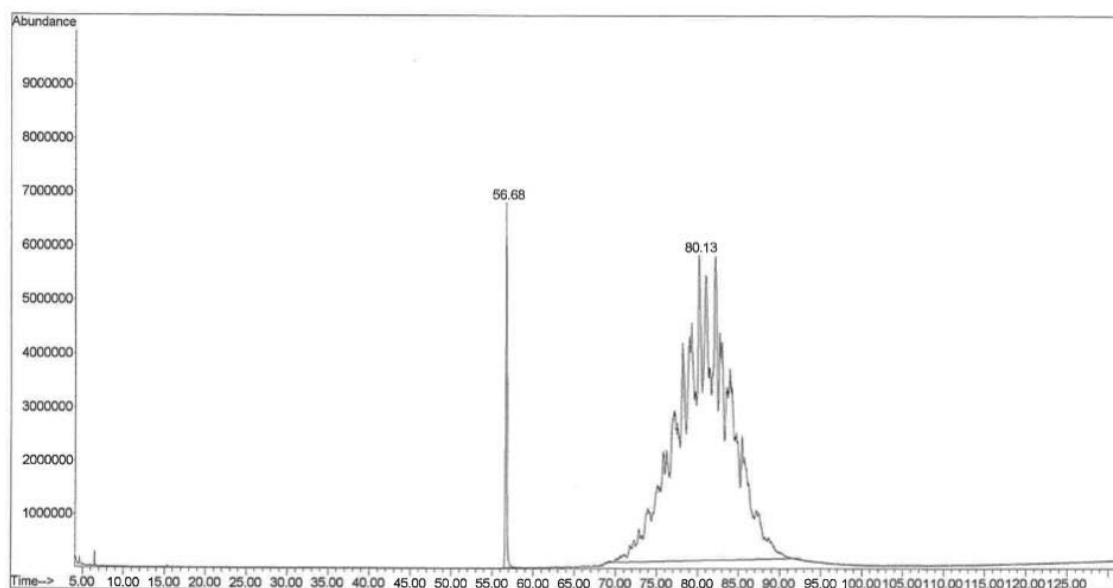


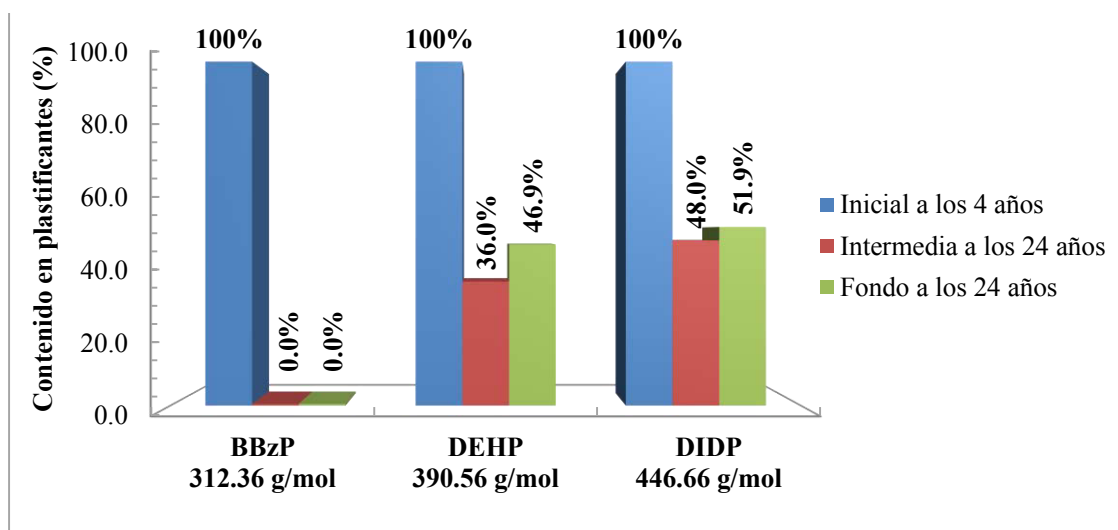
Figura VI-37. Cromatograma de los plastificantes de la GMB del embalse de Barranco de Benijos a los 24 años de exposición en la zona norte del fondo del embalse.

Por ejemplo, si tomamos como referencia la zona intermedia a los 24 años, se observa que el contenido total en plastificantes obtenido mediante la extracción fue de un 14.8%. Aplicando los porcentajes obtenidos mediante CG-MS de cada uno de ellos en la formulación, se obtiene que de ese 14.8% de contenido total, un 0.4% correspondería al ftalato de bis (2-etilhexilo) (DEHP) y un 14.4% al ftalato de diisodecilo (DIDP). En esta composición de plastificantes no se detectó el ftalato de bencilbutilo (BBzP).

Tabla VI-7. Contenido de cada uno de los plastificantes en función del contenido total en las muestras de la zona norte.

Tiempo (Años)	Zona	Contenido Plastificantes Total (%)	Contenido de cada uno de los Plastificantes (%)		
			BBzP	DEHP	DIDP
4	Coronación	32.3	1.2	1.1	30.0
24	Intermedia	14.8	0	0.4	14.4
24	Fondo	16.1	0	0.5	15.6

Si se considera el contenido de cada uno de los plastificantes a los 4 años como contenido inicial 100%, podemos observar el contenido de cada uno de los plastificantes de la zona intermedia y fondo del talud norte en la Figura VI-38.

**Figura VI-38. Contenido de cada uno de los plastificantes con respecto al contenido de la muestra extraída a los 4 años (inicial).**

La Figura VI-38 muestra cómo el BBzP ha migrado por completo en las muestras intermedia y del fondo a los 24 años. El DEHP ha reducido su contenido en un 64.0% en la muestra de la zona intermedia con respecto a la de 4 años y un 53.1% en la muestra de la zona del fondo. Por último, el DIDP ha reducido su contenido en un 52.0% en la muestra de la zona intermedia con respecto a la muestra de 4 años y un 48.1% en la muestra del fondo.

Por lo tanto, se ha observado que cuanto menor es el peso molecular (M_n) del plastificante más alto ha sido el grado de migración y/o extracción.

Además, la diferencia entre el contenido de cada uno de los plastificantes entre las muestras extraídas a los 24 años en las zonas intermedia y fondo, es decir, la diferencia en contenido en zonas de diferente ubicación de la GMB es, en el caso del DEHP de un 10.9% y en el caso del DIDP de un 3.9%. Por lo tanto, el DEHP, con peso molecular inferior al DIDP, se ve más afectado por la ubicación de la GMB en el embalse.

3.3.3.3. *Cálculo de pesos moleculares de los plastificantes*

La vida útil de una GMB de PVC viene definida en gran parte por el peso molecular del plastificante utilizado en su formulación, tal y como se explicó en el Capítulo IV de este trabajo. El “PVC Geomembrane Institute” (2004) en su especificación PGI-1104, recomendó la utilización de plastificantes de peso molecular superior a 400 g/mol, con el fin de asegurar la máxima retención del plastificante en el interior de la macromolécula de PVC (Stark et al. 2005).

En el caso de la GMB de Barranco de Benijos, se observó la presencia de tres tipos diferentes de plastificantes, cuyos pesos moleculares se encontraban comprendidos entre 300 g/mol y 500 g/mol. Por lo tanto, se ha podido aplicar la Ecuación VI-1 establecida por Wilson (1995) para determinar el peso molecular medio (P_M) de los plastificantes que forman parte de la formulación de la GMB:

Ecuación VI-1. Ecuación de cálculo de peso molecular medio de los plastificantes (P_M).

$$P_M = \frac{[(M_1 \times C_1) + (M_2 \times C_2) + \dots + (M_n \times C_n)]}{C_T}$$

Siendo:

- M_1, M_2, \dots, M_n = Pesos moleculares de cada uno de los plastificantes (g/mol).
- C_1, C_2, \dots, C_n = Contenido de los plastificantes (%).
- C_T = Contenido total de plastificantes (%).

Tras los ensayos realizados por medio de las técnicas de cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas (CG-MS), se determinó que los plastificantes presentes en la lámina de Barranco de Benijos original (a los 4 años de su instalación) eran:

1. Ftalato de bencilbutilo en un 3.60% con un peso molecular de 312.36 g/mol.
2. Ftalato de bis (2-etilhexilo) en un 3.42% con peso molecular 390.56 g/mol.
3. Ftalato de diisodecilo en un 92.98% con peso molecular 446.66 g/mol.

Teniendo en cuenta el peso molecular de los tres plastificantes y aplicando la fórmula de Wilson (1995), se determinó el peso molecular medio (P_M):

$$P_M = [(312.36 \text{ g/mol} \times 3.60\%) + (390.56 \text{ g/mol} \times 3.42\%) + (446.66 \text{ g/mol} \times 92.98\%)] / (3.60\% + 3.42\% + 92.98\%)$$

$$\underline{P_M = 439.81 \text{ g/mol}}$$

Los plastificantes contenidos en la GMB inicial superaban el P_M de 400 g/mol de referencia establecido por el “PVC Geomembrane Institute”, por lo que en principio, la retención de estos plastificantes en la macromolécula de PVC podría considerarse buena (Stark et al. 2005).

Los plastificantes extraídos e identificados de la GMB de la zona intermedia a los 24 años desde su instalación en el embalse eran:

1. Ftalato de bis (2-etilhexilo) en un 2.73% con peso molecular 390.56 g/mol.
2. Ftalato de diisodécilo en un 97.27% con peso molecular 446.66 g/mol.

De la misma forma, teniendo en cuenta el peso molecular de ambos plastificantes y aplicando la Ecuación VI-1 se determinó el peso molecular medio:

$$P_M = [(390.56 \text{ g/mol} \times 2.73\%) + (446.66 \text{ g/mol} \times 97.27\%)] / (2.73\% + 97.27\%)$$

$$\underline{P_M = 445.13 \text{ g/mol}}$$

Como se puede comprobar, el P_M de los plastificantes utilizados en la formulación de la GMB sigue superando el valor de referencia de 400 g/mol, lo cual demuestra las buenas propiedades presentadas en el material en el momento de realización de los ensayos, que se corresponde con una vida útil de la lámina de 24 años.

Los plastificantes extraídos e identificados de la muestra de la GMB extraída en la zona del fondo a los 24 años desde su instalación en el embalse eran:

1. Ftalato de bis (2-etilhexilo) en un 3.24% con peso molecular 390.56 g/mol.
2. Ftalato de diisodécilo en un 96.76% con peso molecular 446.66 g/mol.

El P_M de los plastificantes de la muestra extraída en el fondo del embalse, se determinó de la misma forma que en los casos anteriores (Ecuación VI-1):

$$P_M = [(390.56 \text{ g/mol} \times 3.24\%) + (446.66 \text{ g/mol} \times 96.76\%)] / (3.24\% + 96.76\%)$$

$$\underline{P_M = 444.84 \text{ g/mol}}$$

El P_M de los plastificantes de la muestra de GMB de la zona inferior del talud norte, también superó el valor de referencia de 400 g/mol.

3.4. DEGRADACIÓN DE LA GMB DE PVC

La degradación de la GMB de PVC puede deberse a tres procesos: la oxidación, la deshidrocloración y la pérdida de plastificantes.

La deshidrocloración de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos se manifestaría en la misma mediante un color amarillento en la lámina debido a la pérdida de HCl de la macromolécula de PVC (Castillo & Blanco 1991). Durante las inspecciones realizadas al embalse de Barranco de Benijos no se han observado manchas de este tipo de forma visual, por lo que no se ha considerado este proceso como relevante en su degradación.

La oxidación ocurre en los materiales poliméricos debido a la radiación UV (foto-oxidación) y a la temperatura (termo-oxidación). En la GMB de PVC no ha sido posible determinar el grado de oxidación de la misma mediante la detección de la banda de absorción del grupo carbonilo (C=O) con la técnica de IRTF-RTA puesto que, los compuestos que constituyen los plastificantes fueron identificados como ftalatos y por ello, las bandas de absorción del grupo carbonilo se solapan.

Sin embargo, el fenómeno de degradación más importante en las GMBs de PVC es la pérdida de plastificantes, añadidos al PVC para incrementar su flexibilidad y que pueda ser utilizado en obras hidráulicas.

3.4.1. Pérdida de plastificantes

La pérdida de plastificantes fue calculada aplicando la Ecuación VI-2 definida por Giroud (1995), utilizando los datos de contenido en plastificantes que fueron determinados en la extracción:

Ecuación VI-2. Ecuación de cálculo de pérdida de plastificantes (P_L).

$$P_L = \frac{C_{Po} - C_P}{C_{Po} (1 - C_P)} \times 100$$

Siendo:

- P_L = Pérdida de plastificantes (%).
- C_{Po} = Contenido inicial en plastificantes (%).
- C_P = Contenido en plastificantes (%).

Dicha ecuación fue aplicada con los resultados obtenidos de contenido en plastificantes en los taludes norte y sur coronación, tal y como puede verse en la Figura VI-39.

El contenido inicial en plastificantes de la GMB (a los 2.5 años) era de 32.3%, obteniendo unos valores de contenido en plastificantes a los 26 años desde su instalación de 15.3% en el talud norte y de 18.7% en el talud sur coronación.

La pérdida de plastificantes calculada mediante la ecuación de Giroud (1995) con los datos anteriores, proporcionó un valor de pérdida de plastificantes del 62.1% en el talud norte coronación

a los 26 años y en el talud sur coronación, del 51.8%; por lo tanto, la pérdida en el talud norte es entre un 20% y un 25% más rápida que en el talud sur.

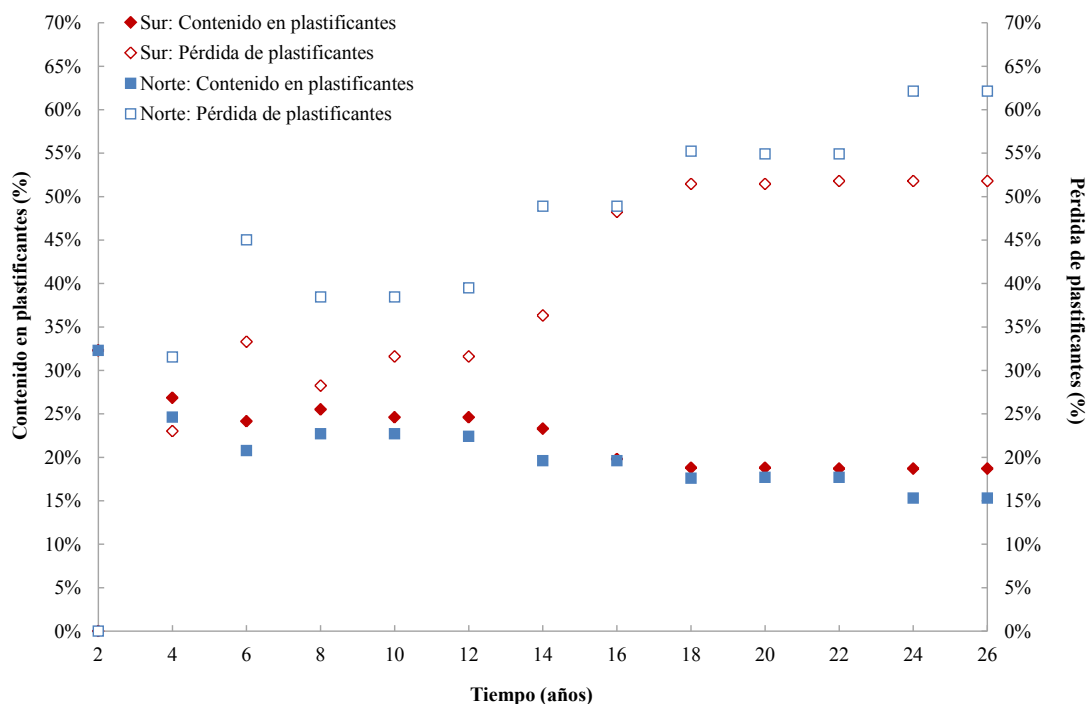


Figura VI-39. Contenido y pérdida de plastificantes a lo largo del tiempo de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, taludes norte y sur coronación.

La Figura VI-40 muestra el contenido y pérdida de plastificantes de las muestras extraídas a los 24 años de instalación de la GMB en el embalse en las zonas de coronación (color azul), intermedia (verde) y fondo (rojo). En esta Figura VI-40 se muestra cómo la mayor pérdida de plastificantes ocurre en la zona norte, especialmente en la zona intermedia y coronación. Con respecto al resto de orientaciones en el embalse, la mayor pérdida ocurre en la zona intermedia del embalse.

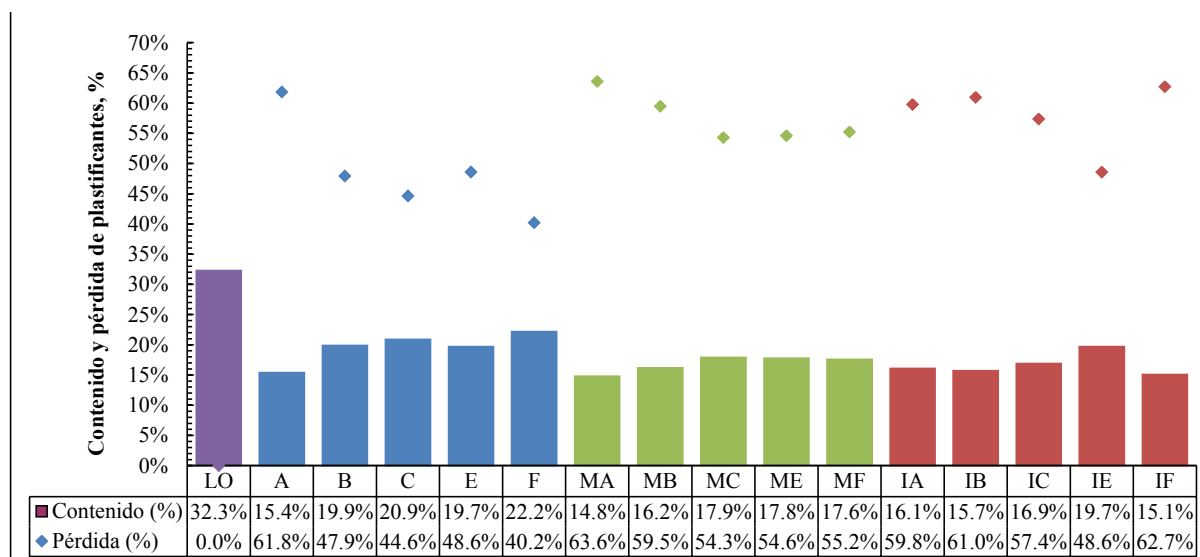


Figura VI-40. Contenido y pérdida de plastificantes en las zonas de coronación, intermedia y fondo a los 24 años de instalación de la GMB.

4. DISCUSIÓN

Dada la gran cantidad de resultados a discutir y la gran interrelación existente entre ellos, se ha dividido este apartado del trabajo en cuatro subapartados para facilitar su comprensión. Los resultados se analizarán en función de la relevancia de los mismos en la identificación de la composición de la GMB, en la determinación del estado de degradación debido a la pérdida de los plastificantes, y en la influencia que ejerce la orientación sobre la misma. Por último, se evaluará la vida útil de la GMB y se determinarán índices para poder evaluar la durabilidad de las GMBs de PVC.

4.1. COMPOSICIÓN

La composición inicial de la GMB de Barranco de Benijos era desconocida. Por este motivo se aplicaron diferentes técnicas analíticas con el fin de determinar su posible formulación, así como para detectar la presencia de algunos aditivos añadidos a la composición en diferentes proporciones.

Actualmente, las GMBs de PVC están compuestas por la resina de PVC en un 50-70%, plastificantes en un 25-35%, negro de carbono entre un 1-2% y otros aditivos entre un 2-5% (Hsuan et al. 2008).

La técnica de microanálisis por rayos-X reveló la presencia de titanio (Ti) por la cara externa de la GMB (Figura VI-25). La presencia de titanio se atribuye al aditivo TiO_2 utilizado como absorbente de luz UV y como pigmento en las GMBs. Este elemento, dado que la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos es reforzada y multicapa, únicamente se detectó en la cara externa, lo cual indica que el aditivo sólo fue añadido en la capa que se encontraría expuesta a la intemperie.

Otro elemento perteneciente a la formulación de la GMB y que se detecta claramente mediante la técnica de microanálisis por rayos-X, es el cloro (Cl). La Figura VI-25 sólo muestra los resultados obtenidos por la cara externa de la GMB. Por la cara interna de la GMB no se detectó ningún elemento químico que pueda ser atribuido a aditivos añadidos a la formulación.

La detección de silicio (Si) en la cara externa se debe a la presencia de diatomeas en el agua del embalse, cuyas paredes celulares o frústulas están compuestas mayoritariamente de sílice y tienden a depositarse en las microgrietas del material.

El resto de elementos químicos como el magnesio (Mg), sodio (Na), potasio (K), aluminio (Al) y hierro (Fe), podrían pertenecer también al “biofilm” que se presenta en superficie y/o a depósitos de zonas adyacentes al vaso del embalse como por ejemplo, las arcillas o las rocas ferromagnesianas características de la geología volcánica de la isla de Tenerife.

La detección de calcio (Ca) también podría deberse a la presencia de otros aditivos utilizados en la formulación de la GMB, como los estabilizantes de estearato de calcio, y/o a las cargas de carbonato de calcio. La presencia de Ca únicamente fue detectada en la cara externa de la GMB, por lo tanto, es más probable que la presencia de este elemento químico se deba a depósitos de las zonas adyacentes al embalse y no a aditivos añadidos a la formulación.

Es importante remarcar que mediante la técnica de microanálisis por rayos-X no se realiza la detección de elementos ligeros, como el carbono (C), el hidrógeno (H) y el oxígeno (O), y compuestos como el negro de carbono no pueden ser detectados ni cuantificados por esta técnica. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el negro de carbono se encuentra presente en las formulaciones de PVC en pequeños porcentajes (1-2%) (Hsuan et al. 2008).

La composición inicial de la GMB mostró un contenido inicial en plastificantes (a los 2.5 años) del 32.3%, resultado que se encuentra dentro del rango del 25-35% que se establece como contenido en plastificantes inicial en una resina de PVC para su utilización como GMB.

Además, gracias a que se había conservado en el laboratorio una muestra procedente de la inspección realizada a los 4 años de instalación de la GMB en el embalse, se pudieron extraer y determinar mediante la técnica CG-MS tres tipos diferentes de plastificantes en diferentes proporciones. Estos plastificantes eran: ftalato de bencilbutilo (3.60%), ftalato de bis(2-etilhexilo) (3.42%) y ftalato de diisodecilo (92.98%). El peso molecular medio (P_M) de los plastificantes de la GMB a los 4 años era de 439.81 g/mol.

Posteriormente, se realizó el mismo ensayo de CG-MS en los plastificantes extraídos de las GMBs a los 24 años en las zonas intermedia y fondo del embalse del talud norte.

Los resultados de la zona intermedia mostraron la presencia de dos tipos de plastificantes en la formulación de la GMB en diferentes proporciones: ftalato de bis (2-etilhexilo) en un 2.73% y ftalato de diisodecilo en un 97.27%. El P_M de los plastificantes de la GMB de la zona intermedia a los 24 años era de 445.13 g/mol.

Por lo tanto, de un contenido en plastificantes del 14.8% determinado mediante extracción en las probetas de la muestra de la zona intermedia a los 24 años, un 0.4 se correspondería con el ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP) y un 14.4 con el ftalato de diisodecilo (DIDP). En esta composición de plastificantes no se detectó el ftalato de bencilbutilo (BBzP).

Los resultados de la zona del fondo del embalse a los 24 años mostraron la presencia de los dos plastificantes detectados también en la zona intermedia: el ftalato de bis(2-etilhexilo) en un 3.297% y el ftalato de diisodecilo en un 96.76%. El P_M de los plastificantes era de 444.84 g/mol.

La extracción de plastificantes de las probetas obtenidas a los 24 años de la zona del fondo norte del embalse, proporcionó un valor de contenido en plastificantes total de 16.1%, siendo un

0.5% el contenido de ftalato de bis(2-etilhexilo) (DEHP) y un 15.6% el contenido en ftalato de diisodecilo (DIDP). En esta extracción, tampoco se detectó el ftalato de bencilbutilo (BBzP).

Todos los datos discutidos anteriormente, muestran cómo el contenido en plastificantes disminuye a lo largo del tiempo, siendo el principal mecanismo de degradación de las GMBs de PVC la pérdida de los plastificantes a lo largo del tiempo. Además, se observa cómo la proporción del tipo de plastificante que permanece en la formulación de la GMB cambia a lo largo del tiempo, lo cual indica una mayor o menor tendencia del plastificante a migrar al aire (volatilización) y/o a ser extraído por el agua. El fenómeno de degradación de pérdida de plastificantes será discutido en el siguiente apartado.

4.2. PÉRDIDA DE PLASTIFICANTES

La pérdida de los plastificantes puede resumirse en tres procesos principales (Stark et al. 2005):

- Migración de los plastificantes al aire o volatilización, proceso compuesto de otros dos, la difusión del plastificante del interior de la GMB a la superficie y la evaporación desde la superficie.
- Extracción por un líquido o migración del plastificante a un líquido.
- Migración de los plastificantes del PVC hacia un sólido.

Los procesos que afectarán en mayor medida a la pérdida de plastificantes de la GMB de Barranco de Benijos serán: la volatilización y la extracción por el agua.

Stark et al. (2005) describían como un PVC con mayor cantidad de plastificante presenta una velocidad de difusión del mismo mayor que un PVC con menor contenido en plastificantes. Este hecho se debe a que, cuando el plastificante migra al aire, las moléculas del polímero tienden a juntarse debido a las fuerzas de Van der Waals, aumentando la tortuosidad en la macromolécula. Este incremento de la tortuosidad hace que la velocidad de difusión del plastificante desde el interior de la GMB a la superficie, se vaya reduciendo a lo largo del tiempo. Por lo tanto, la pérdida de plastificantes se verá influenciada por el contenido inicial de los mismos, llegando a alcanzar una velocidad de difusión cercana a 0 donde es posible que el plastificante no desaparezca por completo, alcanzando una situación de equilibrio tal y como sugieren Giroud & Tisinger (1993).

Este hecho se ha observado en la GMB de Barranco de Benijos tal y como muestra la Figura VI-41. Los porcentajes calculados se corresponden a la diferencia entre el contenido en plastificantes extraídos y cuantificados cada 5 años. De esta forma se observa como el contenido en plastificantes decrece más de un 6% (6.6%) en los 5 primeros años; del año 5 al 10, decrece un 3.0%

al igual que del año 10 al 15 (3.1%); del año 15 al 20 desde su instalación baja un 1.9% y finalmente, del año 20 al 25 disminuye un 0.4%.

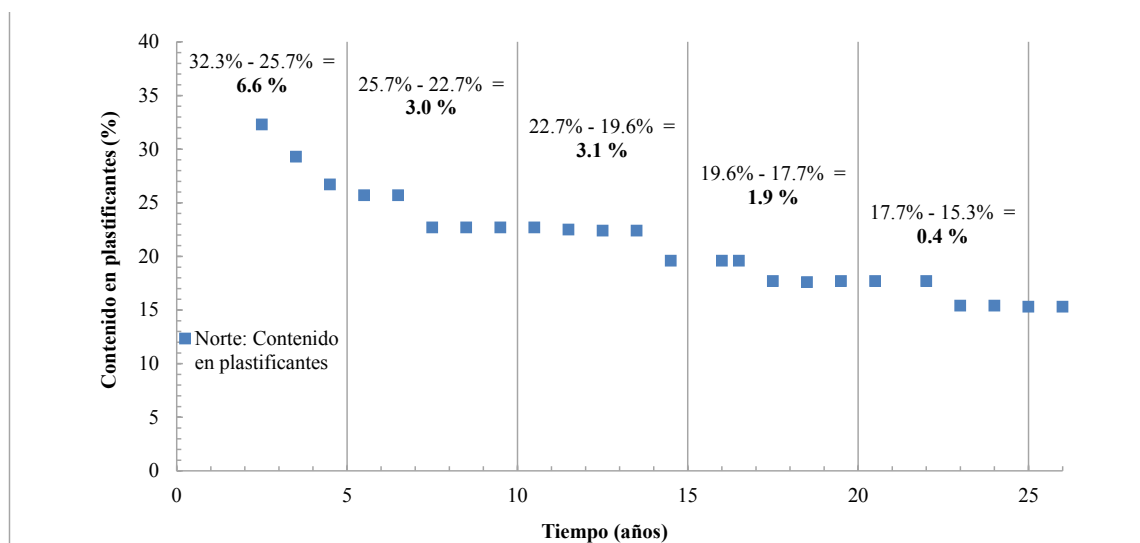


Figura VI-41. Evolución del contenido en plastificantes a lo largo del tiempo de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, talud norte coronación.

La pérdida de plastificantes de la GMB de Barranco de Benijos se calculó mediante la Ecuación VI-2 definida por Giroud (1995) y se observó que, partiendo de un contenido inicial en plastificantes del 32.3% se ha alcanzado una pérdida de los mismos del 62.1 % en el talud norte y del 51.8% en el talud sur.

La Figura VI-42 muestra la pérdida de plastificantes de la zona norte coronación del embalse de Barranco de Benijos junto con los datos proporcionados por Morrison & Comer (1995) de pérdida de plastificantes de GMBs de PVC de 0.25 mm de espesor instaladas en canales, ubicándose la zona de extracción sobre el nivel del agua. Estas GMBs estaban cubiertas por una fina capa de tierra.

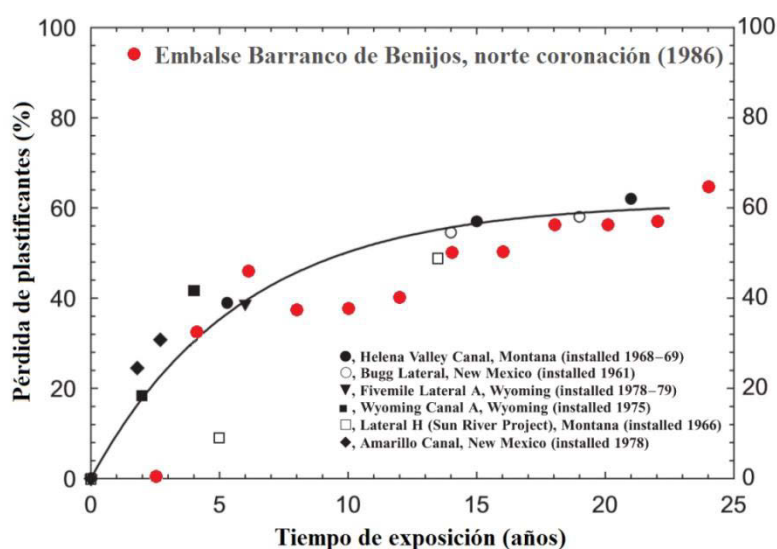


Figura VI-42. Evolución de la pérdida de plastificantes de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, talud norte coronación, y de diferentes GMBs instaladas en canales sobre el nivel del agua (Morrison & Comer 1995).

La Figura VI-43 muestra la pérdida de plastificantes de la zona norte coronación del embalse de Barranco de Benijos junto con los datos obtenidos por Giroud & Tisinger (1993) de pérdida de plastificantes de GMBs de PVC de 0.25 mm de espesor instaladas en canales, ubicándose la zona de extracción sobre el nivel del agua (1) y bajo el nivel del agua (2). Estas GMBs estaban cubiertas por una fina capa de tierra.

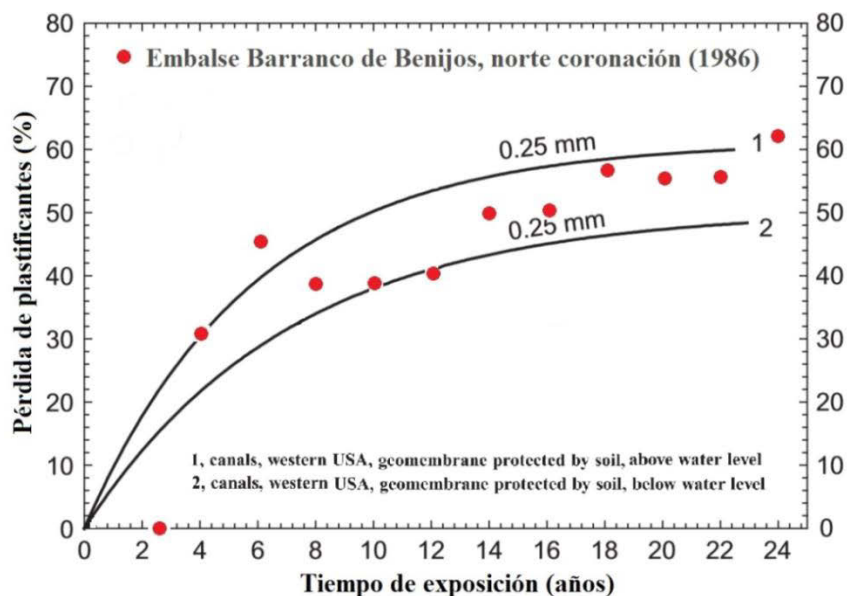


Figura VI-43. Evolución de la pérdida de plastificantes de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, talud norte coronación, y de dos GMBs instaladas en canales sobre el nivel del agua y bajo el nivel del agua (Giroud & Tisinger 1993).

En el estudio de Morrison & Comer (1995) se mostraba como la pérdida de plastificantes comenzaba a ser constante a partir del 55% después de 20 años. Estos datos son similares a los obtenidos por Giroud & Tisinger (1993). En el caso de la GMB de Barranco de Benijos ha mostrado estos valores de pérdida de plastificantes entre los años 18 y 22, incrementándose a una pérdida de 62.1% en los años 24 y 26 y siendo aún superiores en la zona intermedia (63.6%). El hecho de que se haya producido una mayor pérdida en la GMB de Barranco de Benijos se atribuye al mayor espesor de la lámina.

Sin embargo, la tendencia de los resultados de pérdida de plastificantes obtenida por Morrison & Comer (1995) en GMBs de PVC de 0.25 mm de espesor utilizadas en la impermeabilización de canales, así como la tendencia presentada por Giroud & Tisinger (1993) en una GMB de 0.25 mm de espesor utilizada asimismo en canales sobre el nivel del agua, es muy similar a la presentada por la GMB de Barranco de Benijos de 1.40 mm de espesor. Por lo tanto, se observa una tendencia al equilibrio en la pérdida de plastificantes de las GMBs de PVC a lo largo del tiempo.

Los datos obtenidos de pérdida de plastificantes de la GMB de Barranco de Benijos calculados mediante la Ecuación VI-2, son diferentes en función de la orientación norte-sur de la GMB en el embalse. De esta forma se observó que, partiendo de un contenido inicial en plastificantes del 32.3%, se ha alcanzado una pérdida de los mismos del 62.1 % en el talud norte y del 51.8% en el talud sur.

La zona norte pierde mayor cantidad de plastificantes debido a que la exposición a la radiación solar es mayor. El embalse de Barranco de Benijos se encuentra en las islas Canarias, en el hemisferio norte, por lo tanto, el talud norte se encuentra orientado hacia el sur y siempre recibe mayor cantidad de radiación solar. La radiación solar favorecerá la migración de estos plastificantes, puesto que la GMB en esta zona se encontrará a una temperatura mayor, favoreciendo el fenómeno de volatilización.

Con respecto a la pérdida de plastificantes en las muestras de la zona norte a diferentes profundidades, la zona intermedia es la más afectada ya que se obtuvieron valores de pérdida de plastificantes del 63.6%, seguida de la zona de coronación con un valor del 62.1% y por último, la zona del fondo con un porcentaje de 59.8%.

Las diferencias con respecto a la profundidad, se deben a que los plastificantes pueden presentar una mayor tendencia a migrar al aire (volatilización) y/o a ser extraídos por un líquido (en este caso el agua), según su formulación química, como se explicará más adelante.

Por lo tanto, la pérdida de plastificantes en la GMB de Barranco de Benijos se ha visto claramente influenciada por la orientación de la GMB en el embalse, tanto geográfica como en función de la profundidad.

Los plastificantes utilizados en la formulación de la GMB de Barranco de Benijos son ftalatos. Los ftalatos empleados como plastificantes son sustancias de peso molecular comprendido generalmente entre los 300 g/mol y los 500 g/mol y con parámetros de solubilidad entre $8.4 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ y $11.9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, siendo el parámetro de solubilidad del PVC de $9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ (Graham 1973).

La pérdida de estos ésteres o plastificantes se verá influenciada por tres factores intrínsecos al plastificante: el peso molecular, la linealidad y la polaridad (Wilson 1995). Teniendo en cuenta que todos son polares ($-\text{CO}_2-$), podemos reducir el fenómeno a los otros dos factores.

La pérdida de plastificantes debida a la volatilización será mucho mayor cuanto menor sea el peso molecular del éster utilizado, puesto que mayor será su velocidad de difusión (Stark et al. 2005).

Atendiendo a su linealidad, los ésteres ramificados suelen presentar una mayor tendencia a migrar al aire puesto que, un índice de ramificación mayor resulta en un incremento de la presión de vapor que hace que se incremente la pérdida de plastificante por volatilización (Stark et al. 2005). Por el contrario, los ésteres lineales, presentan una mayor tendencia a ser extraídos por un líquido, como el agua, o un sólido (Wilson 1995).

Es necesario indicar que estas consideraciones no siempre se cumplen de manera taxativa en la formulación de un PVC con un más de un tipo de plastificante. Por este motivo, el “PVC

Geomembrane Institute” recomienda que, con el fin de asegurar una durabilidad adecuada en las GMBs de PVC, el peso molecular medio de los plastificantes utilizados en su formulación debe superar el valor de 400 g/mol (Stark et al. 2005).

Los análisis realizados por CG-MS a los plastificantes extraídos de la muestra de la zona norte a los 4 años de instalación de la lámina en el embalse (Figura VI-29), permiten comprobar si este valor se cumple en la GMB de Barranco de Benijos, habiendo obtenido un valor de 439.81 g/mol.

Los resultados obtenidos mediante la técnica de CG-MS, mostraron la presencia de tres tipos diferentes de plastificantes, todos ellos caracterizados como ftalatos.

Los ftalatos detectados a los 4 años fueron: ftalato de bencilbutilo con un peso molecular de 312.36 g/mol, el ftalato de bis (2-etilhexilo) con un peso molecular de 390.56 g/mol y el ftalato de diisodecilo con un peso molecular de 446.66 g/mol.

Stepek & Daoust (1983) estudiaron diferentes tipos de plastificantes relacionando el peso molecular con su pérdida debido a la volatilidad del plastificante y a la extracción por el agua (Tabla III-4). Los resultados obtenidos por Stepek & Daoust (1983) para los plastificantes que forman parte de la formulación de la GMB de Barranco de Benijos se encuentran representados en la Tabla VI-8.

Tabla VI-8. Peso molecular, pérdida del plastificante por volatilización y por extracción en el agua (Stepek & Daoust 1983).

Plastificante	Peso Molecular (g/mol)	Pérdida por volatilización (%)	Extracción por el agua (%)
BBzP	312.36	7.7	0.09
DEHP	390.56	4.5	0.01
DIDP	446.66	1.8	0.02

Los datos alcanzados por Stepek & Daoust (1983) mostraron que los plastificantes más resistentes a la volatilización tenían los pesos moleculares más elevados, ya que el proceso de difusión del plastificante desde el interior de la lámina a la superficie es menos favorable si la macromolécula presenta un tamaño mayor.

Los resultados de la Tabla VI-8 se muestran en la Figura VI-44 y la Figura VI-45 junto con los datos representados por Stark et al. (2005).

La Tabla VI-8 así como la Figura VI-44 y Figura VI-45, muestran cómo el BBzP con un valor de peso molecular muy bajo (312.36 g/mol) comparado con el valor mínimo recomendado de 400 g/mol, presentaba los mayores porcentajes de pérdida por volatilización y de extracción por el agua. Por esta razón, el BBzP había migrado por completo a los 24 años, tal y como se mostró en la Figura VI-38.

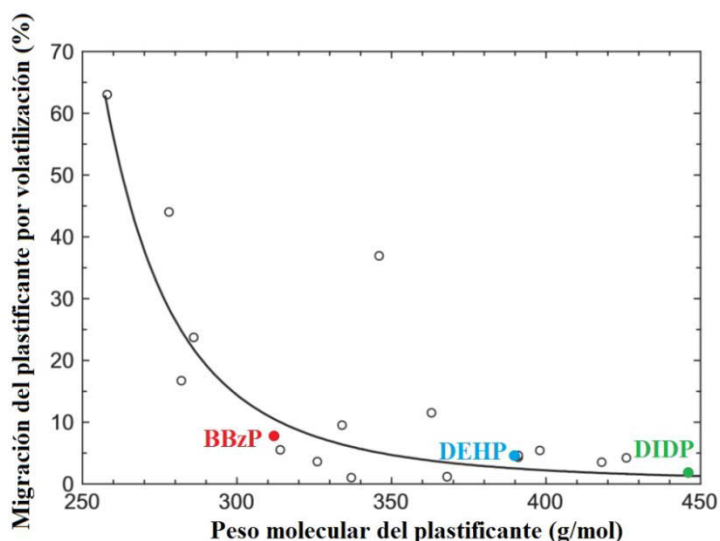


Figura VI-44. Relación entre el peso molecular del plastificante y su pérdida por volatilización (Stark et al. 2005) de los plastificantes del embalse de Barranco de Benijos.

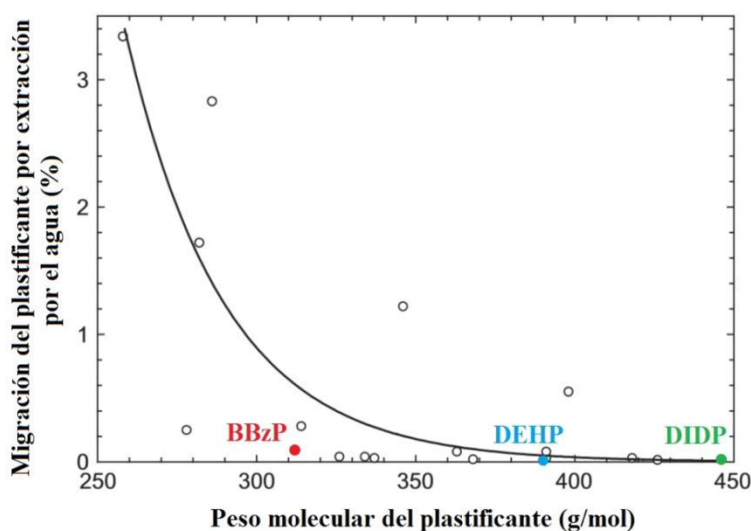


Figura VI-45. Relación entre el peso molecular del plastificante y su pérdida por extracción por el agua (Stark et al. 2005) de los plastificantes del embalse de Barranco de Benijos.

Los otros dos plastificantes se encuentran mucho más próximos al valor de referencia recomendado para asegurar una buena retención de los mismos en la GMB, es decir, 400 g/mol (Stark et al. 2005). El DEHP presenta un valor mucho más próximo (390.56 g/mol) y el DIDP lo supera con creces (446.66 g/mol).

La pérdida por volatilización es mucho mayor en el plastificante con menor peso molecular (Figura VI-44). En el caso de la extracción por el agua, los porcentajes son mucho menores que la pérdida por volatilización (Figura VI-45), por lo que Stark et al. (2005) consideran que este mecanismo tiene una importancia menor en la pérdida de plastificantes a lo largo del tiempo. La diferencia en los porcentajes con respecto a la extracción por el agua entre el DEHP y el DIDP es de 0.01% a pesar de las diferencias en sus pesos moleculares.

El DEHP es un ftalato ramificado que podría presentar mayor tendencia a migrar al aire y que, tal y como se ha visto en la Tabla VI-8 la pérdida por volatilización es muy superior al DIDP y muy superior al índice de extracción en el agua (4.5 frente a 0.01).

Considerando que la muestra extraída de la zona intermedia se encuentra en ocasiones expuesta totalmente a las radiaciones solares y en otras sumergida bajo el agua, y la muestra del fondo se encuentra casi siempre sumergida, se observa esta tendencia de mayor pérdida por volatilidad del DEHP en la muestra de la zona intermedia (contenido a los 24 años del 36.04%) con respecto a la zona del fondo (contenido a los 24 años del 46.85%) (Figura VI-38).

El DIDP es un ftalato de tipo ramificado que podría presentar una mayor tendencia a ser extraído por el agua cuando se compara con el DEHP por tener un índice de ramificación menor (0.02 frente a 0.01 en la Tabla VI-8). En la Figura VI-38, se puede observar cómo el contenido en plastificante presenta valores más próximos entre la zona intermedia (48.00%) y la zona del fondo (51.93%) dado que la pérdida por volatilidad es menor que en el caso del DEHP. Sin embargo, se puede ver cómo sigue predominando la pérdida de los plastificantes por volatilización frente a la pérdida ocasionada por la extracción del plastificante por el agua.

Por lo tanto, del análisis de la evolución en el contenido en plastificantes que ha sufrido la GMB, podemos concluir que el factor que más afecta a la pérdida de los mismos es su peso molecular, puesto que se reduce la velocidad de difusión del plastificante dentro de la estructura del polímero.

La pérdida de plastificantes, dado que es el proceso más significativo de degradación del PVC, tendrá gran influencia en la evolución de las características del material. Los plastificantes, son añadidos a la formulación del PVC para su uso como GMB, con el fin de otorgar flexibilidad al material. De esta forma, la pérdida de plastificantes ocasiona que el material se vuelva más rígido con el tiempo.

La primera característica que ha sido determinada en este trabajo y que se encuentra relacionada directamente con el contenido en plastificantes es el espesor. Los datos de espesor mostrados en la Figura VI-4 y en la Figura VI-5, muestran como decrece el espesor a lo largo del tiempo tanto en función de la orientación norte-sur como en función de la profundidad.

Los valores de espesor disminuyen en la GMB de PVC debido a la pérdida de resina y aditivos, especialmente los plastificantes, con el tiempo. La relación existente entre el espesor y el contenido en plastificantes de la zona norte coronación se encuentran representados en la Figura VI-46, donde se puede observar una relación más o menos lineal entre el contenido en plastificantes y el espesor de la GMB. La dispersión en los resultados podría deberse a la falta de homogeneidad en la lámina.

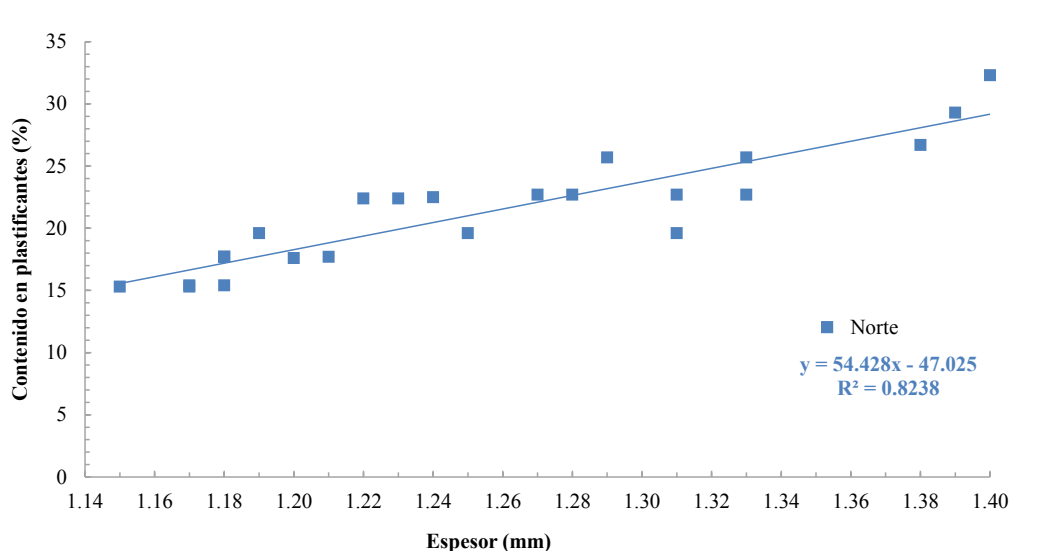


Figura VI-46. Relación entre el contenido en plastificantes y el espesor a lo largo del tiempo de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, talud norte coronación.

Los valores de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima presentaron una tendencia a aumentar a lo largo del tiempo en todas las zonas del embalse (Figura VI-6 y Figura VI-8), siendo superiores en el sentido longitudinal que en el sentido transversal (Figura VI-6). Este incremento de la resistencia a la tracción en el punto de carga máxima se debe a la pérdida de plastificantes y a la mayor rigidez de la resina. El hecho de que los valores sean superiores en sentido longitudinal es debido a que las largas cadenas de PVC tienden a orientarse en este sentido durante el proceso de fabricación de la GMB (Newman & Stark 2004).

En el caso del alargamiento en el punto de carga máxima, los valores en sentido transversal son superiores a los obtenidos en sentido longitudinal por el mismo motivo (Figura VI-7). Los valores de alargamiento en el punto de carga máxima se mantienen más o menos constantes a lo largo del tiempo. Este hecho se debe a que la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos es una GMB reforzada con un tejido de hilos de poliéster. Las características mecánicas de esta GMB, estarán regidas por el refuerzo de poliéster de su interior. Por lo tanto, el PVC (resina y aditivos) protegen al textil de refuerzo que, por encontrarse en buen estado, hace que la GMB no sufra grandes cambios en las características mecánicas con el tiempo.

La pérdida de plastificantes también se encuentra reflejada en los valores de resistencia al punzonamiento, con un ligero incremento tanto en las zonas norte-sur (Figura VI-10) como a diferentes profundidades (Figura VI-12). De la misma forma, se observa cómo el recorrido del punzón antes de perforar disminuye a lo largo del tiempo (Figura VI-11 y Figura VI-13).

Uno de los ensayos que mejor refleja el estado del material en el caso del PVC, es el ensayo de doblado a bajas temperaturas (-20°C). En este ensayo se produjo el fallo en las probetas de las muestras extraídas a los 17 años en la zona norte y a los 21 en el talud sur, en ambos casos, el contenido en plastificantes era aproximadamente el 19%.

De esta forma, con los datos obtenidos de la Figura VI-14 del ensayo de doblado a bajas temperaturas y con el contenido en plastificantes representado en la Figura VI-40 de las muestras obtenidas a los 24 años de instalación de la GMB, se obtiene un valor medio de contenido en plastificantes del 16% en las probetas calificadas como “Mal”, donde todas las probetas sufrieron agrietamientos durante el ensayo, el contenido en plastificantes de las probetas que obtuvieron un resultado de “Regular” era del 18% y el resultado “Bien” presenta una media de contenido en plastificantes del 20%. Por lo tanto, parece que la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos comienza a agrietarse en este ensayo cuando el contenido en plastificantes es de aproximadamente el 18-19%, lo cual indica que el material se está volviendo más frágil y rígido cuando el contenido en plastificantes disminuye.

Los valores de resistencia de la soldadura por el método de tracción y pelado (Figura VI-15) fueron buenos en ambos casos. Los resultados de la resistencia de la soldadura por el método de tracción permanecen más o menos constantes a lo largo del tiempo con una tendencia a aumentar ligeramente debido a la mayor rigidez del material, al igual que en el ensayo de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima. Si la soldadura es correcta, los valores de resistencia de la soldadura por el método de tracción deben ser similares a los obtenidos en el ensayo de resistencia a la tracción en sentido transversal. En los resultados obtenidos en la GMB de Barranco de Benijos, se observó una resistencia a la tracción en sentido transversal de 1787 N/50 mm y en la resistencia de la soldadura por tracción de 1713 N/50 mm. Además, todas las probetas rompieron en el borde o próximas a la soldadura, pero siempre fuera de la misma. Los valores obtenidos por el método de pelado (de aproximadamente 300 N/50 mm) son adecuados según la experiencia del CEDEX con este tipo de materiales termoplásticos (Blanco 2012).

El buen estado de una GMB de PVC en la zona de las soldaduras había sido estudiado por Giroud (1984). En este estudio, una GMB de PVC (no reforzada) se encontraba instalada en una aplicación minera en el desierto del Sáhara, sometida a radiación solar intensa, calor extremo y altas concentraciones de ácido sulfúrico. La GMB de PVC se fue volviendo más rígida y frágil con el tiempo, como resultado de la pérdida de plastificantes. Sin embargo, las soldaduras permanecían flexibles y menos frágiles que el resto de la GMB, lo cual indicaba que la pérdida de plastificantes había sido menor en estas zonas. El buen comportamiento de las soldaduras se explicó por el doble espesor que tiene la GMB en la soldadura. El hecho de presentar el doble de espesor significaba que el proceso de pérdida de plastificantes era, al menos, dos veces más lento que en el resto de la GMB.

La pérdida de plastificantes también se encuentra relacionada con la mayor o menor permeabilidad de la GMB determinada mediante el ensayo de flujo. Sin embargo, tanto la zona intermedia con mayor pérdida de plastificantes, como la zona de coronación, cumplieron a los 26 años desde su instalación, con los requerimientos mínimos establecidos para las GMBs nuevas en Francia ($10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$).

4.3. INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN

Las GMBs de PVC se ven altamente influenciadas por la orientación en el embalse, con grandes diferencias en los resultados obtenidos en el talud norte y en talud sur coronación (Aguiar et al. 2002, 2003; Blanco et al. 2003). Por ello, esta GMB también se ve influenciada por su ubicación en el embalse considerando la orientación y las diferentes profundidades.

Los resultados obtenidos de las muestras extraídas en el talud norte coronación, muestran un peor comportamiento de la GMB. El talud norte coronación, como ya se ha comentado anteriormente, se encuentra orientado hacia el ecuador en las Islas Canarias, por este motivo, recibe una mayor cantidad de radiación solar. Esta radiación solar provocará un mayor calentamiento de la lámina por insolación así como un deterioro mayor, puesto que recibe mayor cantidad de radiación UV.

El mayor deterioro de la GMB en la zona norte, se debe principalmente al fenómeno de degradación por pérdida de plastificantes en el PVC. De esta forma se observa como el contenido en plastificantes disminuye a una mayor velocidad en el talud norte que en el talud sur (Figura VI-27), con una separación entre las curvas que se encuentra entre el 1.2 y el 1.25. De la misma forma, cuando se calculó la pérdida de plastificantes mediante la Ecuación VI-2 establecida por Giroud (1995), se observó que la pérdida era un 20-25% más rápida en el talud norte que en talud sur (Figura VI-37).

Esta pérdida de plastificantes a lo largo del tiempo hace que el material se vuelva mucho más rígido. Dicha rigidez se manifestó en ciertos ensayos donde se evaluaron las características de la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos.

Los resultados obtenidos en los ensayos que mostraron diferencias entre las muestras extraídas de los taludes norte y sur coronación fueron: disminución del espesor mucho más acusada en el talud norte que en el sur (Figura VI-4), mayor rigidez del material determinada por la resistencia a la tracción en el punto de carga máxima (Figura VI-6), valores menores en el recorrido del punzón antes de perforar (Figura VI-11) y fallo en el ensayo de doblado a bajas temperaturas (Tabla VI-2), más prematuro en el talud norte que en el sur.

Además, las diferencias a nivel microscópico fueron apreciables especialmente cuando se comparan las probetas por la cara externa de las muestras extraídas a los 26 años mediante MOR a 40x (Figura VI-16) y a 60 x (Figura VI-18), presentando síntomas de deterioro con microgrietas en la zona norte y microporos en la zona sur.

También se observó la evolución a nivel microscópico de las muestras a los 16.5 años, 24 y 26 años mediante MEB a 90x (Figura VI-20) y a 900x (Figura VI-21), con mayor presencia de microporos, microgrietas y microfisuras en la zona norte que en la zona sur. Estas diferencias ya se

hicieron patentes en la zona no expuesta o cara interna de la GMB, presentando las probetas de la zona norte una mayor cantidad de microporos y un deterioro superficial más acusado (Figura VI-22).

Algunos de los resultados obtenidos en los ensayos de determinación de las características mecánicas, no mostraron prácticamente diferencias entre las muestras extraídas del talud norte y del sur debido al buen estado del textil de refuerzo, tales como: el alargamiento en el punto de carga máxima (Figura VI-7), la resistencia al punzonamiento dinámico y estático (Figura VI-10) y la resistencia de la soldadura por el método de tracción y pelado (Figura VI-15).

En la GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos, también se mostraron diferencias atendiendo a la profundidad donde se encontraba instalada la GMB del talud norte coronación, existiendo diferencias entre la zona de coronación, intermedia y fondo. De la misma forma que los resultados analizados atendiendo a la orientación, ciertos ensayos mostraron diferencias atendiendo a la profundidad y otros no, debido al textil de refuerzo que gobierna gran parte de las características mecánicas, como el alargamiento en rotura o el impacto dinámico.

Los resultados obtenidos en los ensayos que mostraron diferencias fueron: una disminución del espesor más significativa en la zona intermedia, seguida de coronación y por último el fondo (Figura VI-5), la misma tendencia con una mayor rigidez del material en la zona intermedia determinada por la resistencia a la tracción en el punto de carga máxima (Figura VI-8), valores menores en el recorrido del punzón antes de perforar en las zonas de coronación e intermedia con respecto al fondo (Figura VI-13) y fallo en el ensayo de doblado a bajas temperaturas (Tabla VI-2) más prematuro en las zonas intermedia y fondo.

Las probetas analizadas a los 24 años en las zonas de coronación, intermedia y fondo a 90x (Figura VI-23) y a 900x (Figura VI-24), mostraron un deterioro superior en la zona de coronación debido a la gran influencia de las radiaciones UV, si bien es cierto que en la zona del fondo, y especialmente en la zona intermedia, aparecen gran cantidad de frústulas o paredes celulares de diatomeas que impiden observar el estado superficial del material con claridad.

Las diferencias en el contenido en plastificantes en todas las zonas del embalse a los 24 años (Figura VI-28) muestra la gran influencia en el deterioro del material según la profundidad, así como el análisis de la pérdida de los plastificantes que se mostró en la Figura VI-40.

Estas diferencias con respecto a la velocidad de pérdida de los plastificantes según la zona del embalse, fue explicada en el apartado anterior de pérdida de plastificantes, siendo el factor principal el peso molecular de los mismos así como su diferente velocidad de pérdida con respecto al fenómeno de volatilidad y/o extracción por parte del agua.

La pérdida de plastificantes también se encuentra relacionada con la mayor o menor permeabilidad de la GMB, ya que la zona de la GMB con una mayor pérdida de plastificantes (zona intermedia) presentó un valor a los 26 años de $2.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$ en el flujo superior y el valor en

la zona de coronación fue de $6.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$. De tal forma que la zona intermedia con una mayor pérdida de plastificantes también es la más permeable, estableciendo una relación directa entre la pérdida de plastificantes y mayor permeabilidad.

4.4. VIDA ÚTIL DE LA GMB

Cazzuffi (2014) indicó que para poder predecir la durabilidad de una GMB, era necesario realizar un seguimiento constante a lo largo del tiempo puesto que, incluso en el caso de estudiar dos GMBs con la misma formulación, éstas pueden presentar dos comportamientos diferentes en función del lugar de instalación.

Además, definir el final de la vida útil de una GMB de PVC es realmente complicado puesto que como hemos visto en este capítulo, la GMB de PVC de Barranco de Benijos sigue desarrollando la función de impermeabilización en el embalse a los 26 años desde su instalación, con valores inferiores al 15% en contenido en plastificantes, es decir, valores de pérdida de plastificantes superiores al 60%.

Es posible considerar la definición clásica de final de vida útil de una GMB como el momento en el cual una propiedad relevante del material se ha reducido/aumentado un 50% (Hsuan & Koerner 1998).

Atendiendo a los valores mínimos recomendados en el Manual de Balsas (MARM 2010) para las GMBs de PVC reforzadas, el final de la vida útil de una GMB de PVC reforzada con un tejido de hilos sintéticos se alcanzaría cuando los valores de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima se haya incrementado un 50% debido a una mayor rigidez del material a valores de 1800 N/50mm y el alargamiento en el punto de carga máxima se haya reducido un 50% del valor mínimo recomendado, es decir, a 7.5%.

La Figura VI-47 muestra los valores de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima de la GMB de PVC, en el momento inicial y a los 25-26 años transcurridos desde su instalación. Se puede observar cómo los valores superan el incremento del 50% del valor mínimo recomendado en la zona norte intermedia y coronación. La zona norte intermedia supera incluso un incremento del 50% de su valor inicial, lo que indica una gran rigidez del material.

La Figura VI-48 muestra el alargamiento en el punto de carga máxima en el momento inicial (a los 2.5 años) y tras 25-26 años de exposición. En este caso se observa cómo se reducen los valores especialmente en el sentido longitudinal. Sin embargo, en ninguna de las zonas se observa que los valores hayan disminuido un 50% de su valor inicial, ni alcanzado el 50% del valor mínimo recomendado.

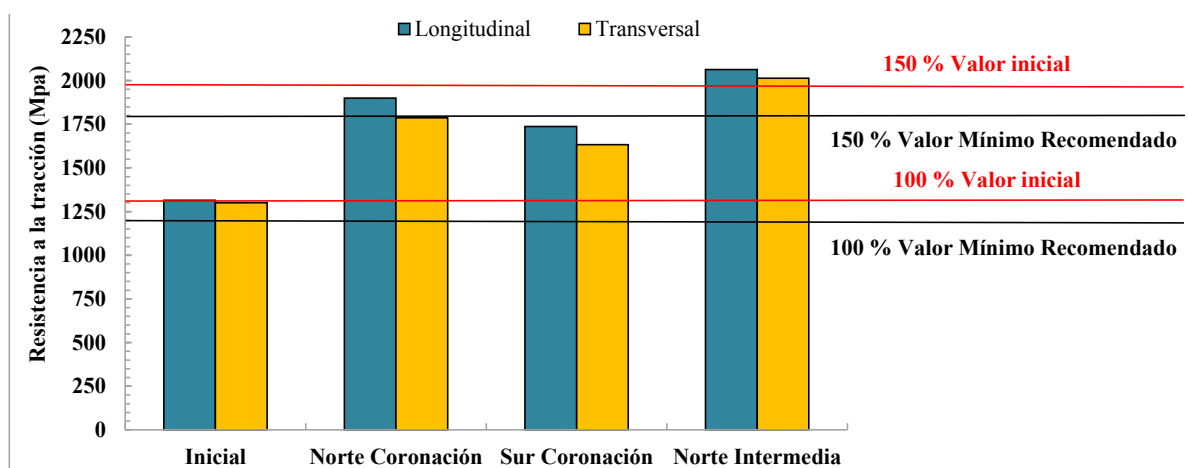


Figura VI-47. Resistencia en tracción en el punto de carga máxima inicial y a los 25-26 años de la GMB de El Boquerón.

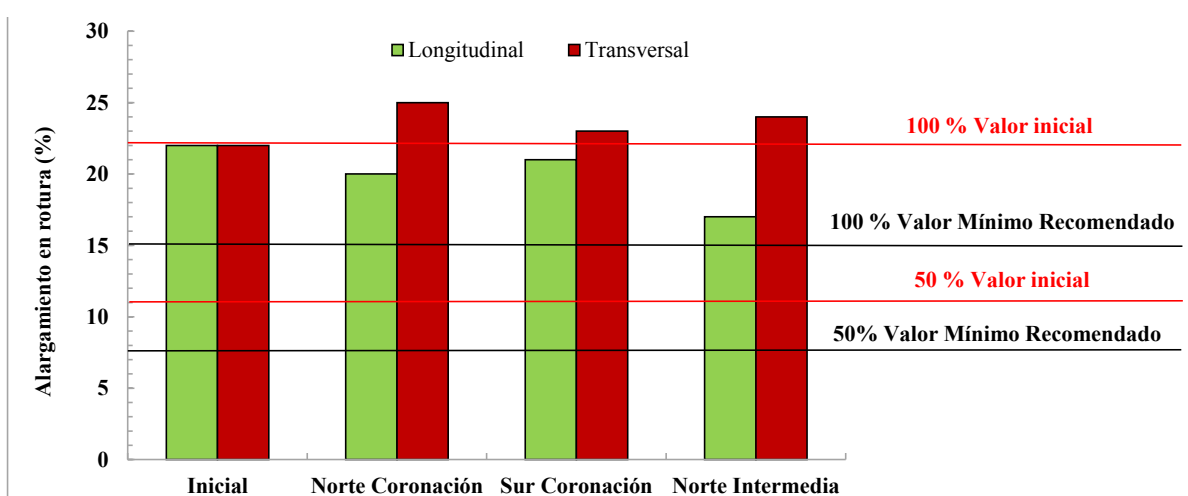


Figura VI-48. Alargamiento en punto de carga máxima inicial y a los 25-26 años de la GMB de El Boquerón.

Analizando la característica de pérdida en plastificantes de esta GMB, el valor de 50% de pérdida de plastificantes calculado mediante la Ecuación VI-2 de Giroud (1995) se alcanza cuando el contenido en plastificantes es del 19%.

Los resultados expuestos en este capítulo mostraron que, cuando el contenido en plastificantes de la GMB de Barranco de Benijos era del 19%, las probetas sometidas al ensayo de doblado a bajas temperaturas ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) no superaban el ensayo debido a la mayor rigidez y fragilidad del material por la pérdida de plastificantes.

Sin embargo, puesto que la GMB aquí estudiada es reforzada y el refuerzo se encuentra en buen estado, se ha observado que la GMB de Barranco de Benijos sigue presentando unas características adecuadas y sigue desarrollando la función de impermeabilización en el embalse con valores inferiores al 15% en contenido en plastificantes.

Es necesaria mucha precaución al definir la vida útil de una GMB de PVC ya que, también se ha observado en la Figura VI-41 cómo el contenido en plastificantes no disminuye de forma lineal, sino que la velocidad de difusión se va reduciendo con el paso del tiempo pudiendo llegar a 0 con

cierto contenido en plastificantes en la macromolécula y cómo es posible llegar a un momento de equilibrio en el contenido en plastificantes (Figura VI-42 y Figura VI-43). Sin embargo, puede llegar un momento en el que las características mecánicas no satisfagan la demanda que se le exige al proyecto debido a la pérdida de flexibilidad de la GMB, a pesar de que la GMB aún posea plastificantes en el interior de la macromolécula de PVC.

5. CONCLUSIONES

La GMB de PVC del embalse de Barranco de Benijos presentaría una composición inicial (a los 2.5 años) del 32.3% de contenido en plastificantes. El principal absorbente de luz UV es el negro de carbono, que no pudo ser detectado pero que suele encontrarse en las GMBs de PVC en una proporción del 1-2%. Junto con el negro de carbono, también se detectó la presencia de otros aditivos como el TiO_2 , que es utilizado como pigmento y como absorbente de luz UV.

La mezcla de plastificantes estaba compuesta en un principio (a los 4 años) de tres ftalatos en diferentes proporciones: ftalato de bencilbutilo (3.60%), ftalato de bis(2-etilhexilo) (3.42%) y ftalato de diisodecilo (92.98%). El peso molecular medio de los plastificantes de la GMB a los 4 años era de 439.81 g/mol, por lo tanto, un peso molecular medio que se encuentra por encima del valor recomendado por el “PVC Geomembrane Institute” (2004) en su especificación PGI-1104 para asegurar una buena retención de los plastificantes en la macromolécula de PVC (400 g/mol).

Los plastificantes que formaban parte de la formulación de la GMB se han ido perdiendo a lo largo del tiempo, ya que es el proceso de degradación más común en las GMBs de PVC, superando el 60% de pérdida de plastificantes en el talud norte coronación a los 26 años.

A los 24 años desde su instalación, el plastificante ftalato de bencilbutilo ($P_M = 312.36$ g/mol) había migrado totalmente de las muestras extraídas en la zona norte intermedia y fondo norte de la GMB de PVC, permaneciendo en la formulación el ftalato de bis(2-etilhexilo) ($P_M = 390.56$ g/mol) y el ftalato de diisodecilo ($P_M = 446.66$ g/mol). Los pesos moleculares medios de los plastificantes extraídos de ambas muestras, superaron a los 24 años el valor recomendado de 400 g/mol.

El proceso predominante en la pérdida de plastificantes en la GMB de Barranco de Benijos ha sido la volatilización, seguido del proceso de extracción por el agua. El factor que más ha afectado a la retención de los plastificantes en la GMB es el peso molecular, puesto que los plastificantes con mayor peso molecular presentan una menor velocidad de difusión en la macromolécula, tienen una presión de vapor más baja, que reduce la pérdida de los plastificantes por el proceso de volatilización así como ralentiza la migración a los líquidos.

La pérdida de plastificantes convierte al material flexible de PVC, en rígido y frágil. La GMB de PVC de Barranco de Benijos se ha visto afectada en este aspecto en ciertas características mecánicas, en mayor o menor grado, dependiendo de la orientación y la ubicación de la GMB en el

embalse. La zona norte, dado que se encuentra orientada hacia el sur, recibe una mayor cantidad de radiaciones solares y es la más deteriorada. Otras características mecánicas no mostraron diferencias con respecto a la orientación, debido al buen estado del refuerzo constituido por un tejido de hilos de poliéster, que gobierna gran parte de las características mecánicas de esta GMB.

La evolución en el deterioro superficial de la GMB pudo observarse mediante técnicas microscópicas, mostrando la influencia que ejerce la orientación y la profundidad. La zona norte de la GMB presentó numerosas microgrietas y microfisuras. Este deterioro siempre ha sido superior en la cara externa o expuesta que en la cara interna.

El valor de contenido en plastificantes del 19% en esta GMB se considera determinante, ya que es el valor donde comienza a producirse el fallo en el doblado a bajas temperaturas. Sin embargo, la GMB de Barranco de Benijos continúa desempeñando su función de impermeabilización con valores inferiores al 15% en contenido en plastificantes (Noval et al. 2014). Este hecho puede indicar que la vida útil de esta lámina se ha visto favorecida por el buen estado del tejido de hilos sintéticos de poliéster del refuerzo.

Los índices que pueden utilizarse para definir la vida útil de una GMB de PVC de tipo reforzado son: la pérdida de plastificantes y el ensayo de doblado a bajas temperaturas. Los resultados obtenidos en estos dos ensayos mostrarán que el material se está volviendo más rígido con el tiempo, hecho que podrá comprobarse con el aumento de los valores de resistencia a la tracción en el punto de carga máxima.

La GMB de Barranco de Benijos continúa cumpliendo el ensayo de flujo a los 26 años de su instalación en las zonas de coronación e intermedia del embalse, con valores inferiores a 10^{-5} m³/m²/día, lo cual indica que la GMB continúa realizando perfectamente su función en el embalse.

6. BIBLIOGRAFÍA

- AFNOR (2013). NF P 84-500. Géomembranes - Dictionnaire des termes relatifs aux géomembranes.
- Aguilar, E., Blanco, M., Romero, A., Sacristán, A., Soriano, J. & Vara, T. (2002). Efectos de la orientación en la degradación del poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizado como geomembrana sintética en la impermeabilización del embalse de la Cruz Santa. *Aislamiento e impermeabilización*, **24**, 14-21.
- Aguilar, E., Blanco, M., Soriano, J. & Vara, T. (2003). Influencia de la orientación en la degradación del poli (cloruro de vinilo) plastificado utilizado como geomembrana sintética en la impermeabilización del embalse de La Tabona. *Ingeniería Civil*, **130**, 95-103.
- Blanco, M. (2012). Spanish experience in the use of synthetic geomembranes for hydraulic works. Keynote lecture. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Electronic proceedings of keynote lectures: pp. 7-23; Printed. Vol. 1 pp. XXIII-XXXIX, R.B. Servicios Editoriales, S.L., Valencia, septiembre.

- Blanco, M., Castillo, F., Soriano, J., Noval, A. M., Touze-Foltz, N., Pargada, L., Rico, G. & Aguiar, E. (2012). Comparative study of three different kinds of geomembranes (PVC-P, HDPE, EPDM) used in the waterproofing of reservoirs. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 46-54 (electronic proceedings) Vol. 1: 256-264 (printed volumes). Valencia, septiembre.
- Blanco, M., Leiro, A., Soriano, J., Aguiar, E., Armendáriz, V. & Vara, T. (2003). Influencia de la orientación en el deterioro de la geomembrana sintética utilizada como pantalla de impermeabilización en el embalse de la Cruz Santa. *Proc. VII Congreso de Patología de la Construcción*, Mérida (México).
- Bournay, E & UNEP/GRID Arendal. (2007). The global solar UV Index. *Vital Ozone Graphics*, 28.
- Castillo, F. & Blanco, M. (1991). *Síntesis, caracterización y fotodegradación en atmósfera inerte de diferentes tipos de policloruro de vinilo*. Monografías CEDEX. M20. Ministerio de Obras Públicas y Transportes, Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, Laboratorio Central de Estructuras y Materiales.
- Cazzuffi, D. (2014). Long term performance of exposed geomembranes used for the upstream face rehabilitation of dams in Northern Italy. *Proc. of the 10th International Conference on Geosynthetics*, pp. 12. Berlin, September.
- Giroud, J. P. (1984). Aging of PVC geomembranes in uranium mine tailing ponds. *Proc. of International Conference of Geomembranes* (Vol. 2, pp. 311-316), Denver, CO, USA, June.
- Giroud, J. P. (1995). Evaluation of PVC geomembrane shrinkage due to plasticizer loss. *Geosynthetics International*, **2**(6), 1099-1113.
- Giroud, J. P. & Tisinger, L. G. (1993). The influence of plasticizers on the performance of PVC geomembranes. *Proc. of Geosynthetic Liner Systems: Innovation, Concerns and Design, IFAI, Roseville, Minn*, 169-196.
- Hammond, M., Hsuan, G., Mackey, R. E. & Levin, S. B. (1993). The reexamination of a nine-year-old PVC geomembrane used in top cap application. *Proc. of the 31st Annual SWANA Conference*, San Jose, CA, 365-380, August.
- Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. (1995). Long term durability of HDPE geomembrane: Part I—Depletion of antioxidant. *GRI Report*, **16**, 35.
- Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **124**(6), 532-541.
- Hsuan, Y.G., Schroeder, H. F., Rowe, R. K., Muller, W., Greenwood, J., Cazzuffi, D. & Koerner, R. M. (2008). Long-term performance and lifetime prediction of geosynthetics. Keynote paper, *Proc. of EuroGeo 4-4th European Geosynthetics Conference*, September.
- Morrison, W. R. & Comer, A. I. (1995). *Use of geomembranes in Bureau of Reclamation canals, reservoirs, and dam rehabilitation*. Materials Engineering and Research Laboratory Group, Civil Engineering Services, Technical Service Center, US Bureau of Reclamation.
- Newman, E. J., Stark, T. D., Rohe, F. P. & Diebel, P. (2004). Thirty-year durability of a 20-mil PVC geomembrane. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **10**(4), 168-173.

- Noval, A. M., Blanco, M., Castillo, F., Leiro, A., Mateo, B., Giroud, J. P., Aguiar, E., Torregrosa, J. B. & Sánchez, F.J. (2014). Influence of orientation on ageing of a reinforced PVC geomembrane. *Proc. of the 10th International Conference on Geosynthetics*, pp. 8. Berlin, September.
- PVC Geomembrane Institute (PGI) (2004). PVC Geomembrane Material Specification 1104. University of Illinois, Urbana, IL, www.pvcgeomembrane.com, 1 January 2004.
- Stark, T. D., Choi, H. & Diebel, P. W. (2005). Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes. *Geosynthetics International*, **12**(2), 99-110.
- Steppek, J. & Daoust, H. (1983). *Additives for Plastics*. New York: Springer Verlag, pp.243.
- Wilson, A. S. (1995). *Plasticizers: principles and practice*. The Institute of Materials.

Capítulo VII

Embalse de San Isidro

Resultados y discusión (GBR-P de PEAD)

Capítulo VII. Embalse de San Isidro. Resultados y discusión

1. EMBALSE DE SAN ISIDRO	227
1.1. DESCRIPCIÓN	227
1.2. CLIMATOLOGÍA	228
1.3. GEOLOGÍA	229
1.4. TIPO DE AGUA ALMACENADA	229
1.5. DESCRIPCIÓN DE LA GMB DE PEAD	229
2. TOMA DE MUESTRAS	229
3. RESULTADOS	231
3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES	231
3.1.1. MEDIDA DEL ESPESOR	231
3.1.2. CARACTERÍSTICAS DE TRACCIÓN	232
3.1.3. RESISTENCIA AL DESGARRO	240
3.1.4. DUREZA SHORE-D	241
3.1.5. RESISTENCIA AL IMPACTO DINÁMICO Y ESTÁTICO	241
3.1.6. RESISTENCIA AL AGRIETAMIENTO POR ESFUERZOS MEDIO AMBIENTALES	244
3.1.7. DOBLADO A BAJAS TEMPERATURAS	245
3.1.8. RESISTENCIA DE LA SOLDADURA POR TRACCIÓN Y POR PELADO	245
3.1.9. ENSAYO DE FLUJO	246
3.2. CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS	247
3.2.1. MICROSCOPÍA ÓPTICA DE REFLEXIÓN	247
3.2.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	248
3.3. CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES	251
3.3.1. CRISTALINIDAD Y DENSIDAD	251
3.3.2. ÍNDICE DE FLUIDEZ	253
3.4. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN	254
3.4.1. ANÁLISIS DE ELEMENTOS QUÍMICOS	254
3.4.2. ANÁLISIS DE LA COMPOSICIÓN	255
3.4.3. ANTIOXIDANTES	258
3.4.4. EXTRACCIÓN DE LOS ANTIOXIDANTES	262
3.5. DEGRADACIÓN QUÍMICA DE LA GMB DE PEAD	266
3.5.1. OXIDACIÓN	266
4. DISCUSIÓN	270
4.1. COMPOSICIÓN	270
4.2. DEGRADACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA	273
4.3. INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN	278
4.4. VIDA ÚTIL DE LA GMB	280
5. CONCLUSIONES	283
6. BIBLIOGRAFÍA	284

Índice de Figuras

Figura VII-1. Embalse de San Isidro.....	227
Figura VII-2. Ubicación geográfica del embalse de San Isidro en la isla de Tenerife (España).	228
Figura VII-3. Zona de extracción de muestras en coronación.....	230
Figura VII-4. Plano de toma de muestras del embalse de San Isidro.	230
Figura VII-5. Evolución de la medida del espesor en las muestras del talud norte y sur coronación.	232
Figura VII-6. Evolución de la medida del espesor en las muestras del talud norte coronación e intermedia.....	232
Figura VII-7. Evolución de la resistencia a la tracción de las muestras norte y sur coronación.	233
Figura VII-8. Detalle de la resistencia a la tracción de las muestras norte y sur coronación en los primeros 4.5 años.....	233
Figura VII-9. Evolución del alargamiento en rotura para las muestras del talud norte y sur.	234
Figura VII-10. Detalle del alargamiento en rotura de las muestras norte y sur coronación en los primeros 4.5 años.....	235
Figura VII-11. Evolución del esfuerzo en el punto de fluencia en el talud norte y sur coronación.	235
Figura VII-12. Evolución del alargamiento en el punto de fluencia en el talud norte y sur coronación.	236
Figura VII-13. Evolución de la resistencia a la tracción de las muestras del talud norte a diferentes profundidades.	237
Figura VII-14. Detalle de la resistencia a la tracción de las muestras del talud norte a diferentes profundidades en los primeros 4.5 años.	237
Figura VII-15. Evolución del alargamiento en rotura para las muestras del talud norte a diferentes profundidades.	238
Figura VII-16. Detalle del alargamiento en rotura de las muestras del talud norte a diferentes profundidades en los primeros 4.5 años.	238
Figura VII-17. Evolución del esfuerzo en el punto de fluencia de las muestras del talud norte a diferentes profundidades.	239
Figura VII-18. Evolución del alargamiento en el punto de fluencia de las muestras del talud norte a diferentes profundidades.	240
Figura VII-19. Evolución de la resistencia al desgarro en el talud norte y sur coronación.	240
Figura VII-20. Evolución de la resistencia al desgarro en el talud norte y sur coronación.	241
Figura VII-21. Evolución de la dureza Shore-D en la GMB de PEAD.....	242
Figura VII-22. Evolución de la dureza Shore-D en la GMB de PEAD en las zonas de coronación e intermedia del talud norte.....	242
Figura VII-23. Evolución de la resistencia al punzonamiento de la GMB de PEAD.....	243
Figura VII-24. Evolución del recorrido del punzón antes de perforar en la GMB de PEAD.....	243
Figura VII-25. Evolución de la resistencia al punzonamiento de la GMB de PEAD en el talud norte a diferentes profundidades.	244
Figura VII-26. Evolución del recorrido del punzón antes de perforar en la GMB de PEAD en el talud norte a diferentes profundidades.	244
Figura VII-27. Evolución de la resistencia de la soldadura por tracción en la GMB de PEAD.....	245
Figura VII-28. Evolución de la resistencia de la soldadura por tracción en la GMB de PEAD.....	246
Figura VII-29. Evolución de la resistencia de la soldadura por pelado en la GMB de PEAD.	246
Figura VII-30. Microfotografías MOR a 40x del talud norte y sur coronación por la cara externa.....	247
Figura VII-31. Microfotografías MOR a 60x del talud norte y sur coronación por la cara externa.....	247
Figura VII-32. Dispersión de negro de carbono en la GMB de PEAD.	248
Figura VII-33. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur coronación por la cara externa.	249
Figura VII-34. Microfotografías MEB a 90x del talud norte coronación a los 21 años por ambas caras.	249
Figura VII-35. Microfotografías MEB a 900x del talud norte y sur coronación por la cara externa.	250
Figura VII-36. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur de la zona intermedia del embalse a los 21 años.....	250
Figura VII-37. Microfotografías MEB a 900x del talud norte y sur de la zona intermedia del embalse a los 21 años.	251

Figura VII-38. Evolución de la tasa de cristalinidad en la GMB de PEAD del embalse de San Isidro en el talud norte y sur coronación.	251
Figura VII-39. Evolución de la densidad en la GMB de PEAD del embalse de San Isidro en el talud norte y sur coronación.	252
Figura VII-40. Evolución del índice de fluidez en el talud norte y sur coronación.....	253
Figura VII-41. Elementos presentes en las probetas analizadas de las muestras talud norte y sur por microanálisis por rayos-X a los 21 años.....	254
Figura VII-42. Frústula de sílice de diatomea presente en la GMB de PEAD del embalse de San Isidro de probeta del talud norte bajo berma a los 21 años.	255
Figura VII-43. TG de las probetas de PEAD de la zona norte coronación.....	256
Figura VII-44. DTG de las probetas de PEAD de la zona norte coronación.....	257
Figura VII-45. ATD de las probetas de PEAD de la zona norte coronación.....	258
Figura VII-46. Tiempo de inducción a la oxidación de las muestras del talud norte y sur coronación. .	259
Figura VII-47. Predicción del agotamiento de los AO de las muestras del talud norte y sur coronación.	261
Figura VII-48. Extracción en curso de una muestras de la GMB de PEAD.	262
Figura VII-49. TIO en función del tiempo de extracción en la muestra del talud norte coronación a los 22 años.....	263
Figura VII-50. TIO inicial y tras 7 días de extracción de las muestras del talud norte coronación a los 19 y a los 22 años.	263
Figura VII-51. Espectro UV de las extracciones de las muestras de la zona norte a los 19 y 22 años de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro.....	264
Figura VII-52. Espectro UV de las extracciones de las muestras de la zona norte a los 19 y 22 años de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro y suposición del 100% de la extracción.	264
Figura VII-53. Espectro IRTF de la solución de extracción de la GMB de PEAD a los 21 años en el talud norte coronación.	265
Figura VII-54. Antioxidante fenólico Irganox 1010.	266
Figura VII-55. Banda de absorción normalizada del grupo carbonilo ($1650-1770\text{ cm}^{-1}$) del talud norte coronación.	267
Figura VII-56. Banda de absorción normalizada del grupo carbonilo ($1650-1770\text{ cm}^{-1}$) del talud sur coronación.	268
Figura VII-57. Banda de absorción normalizada del grupo carbonilo ($1650-1770\text{ cm}^{-1}$) del talud norte coronación a los 21 años por la cara interna y la cara externa.	268
Figura VII-58. Evolución de la absorbancia de la forma ácida del grupo carbonilo (1712 cm^{-1}) y de la forma éster (1741 cm^{-1}) del talud norte y sur coronación.....	269
Figura VII-59. I_{CO} de las muestras procedentes del talud norte y sur coronación de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro.....	269
Figura VII-60. Toma de muestras de la zona de coronación y en la zona intermedia bajo berma.	272
Figura VII-61. Resistencia a la tracción inicial y a los 21 años, en sentido longitudinal y transversal, de la GMB de San Isidro.....	281
Figura VII-62. Alargamiento en rotura inicial y a los 21 años, en sentido longitudinal y transversal, de la GMB de San Isidro.....	282

Índice de Tablas

Tabla VII-1. Valores climatológicos normales del aeropuerto Tenerife Sur (1980-2000) (AEMET). ...	228
Tabla VII-2. Nomenclatura de las muestras.	230
Tabla VII-3. Tasa de cristalinidad a los 21 años zonas norte y sur, en coronación y bajo berma.	252
Tabla VII-4. Densidad de la GMB de PEAD a los 21 años en las zonas norte y sur, en coronación y bajo berma.	253
Tabla VII-5. Análisis cuantitativo de productos de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro.	256
Tabla VII-6. Temperaturas T_{50} y $T_{MÁX}$ de las muestras del talud norte a los 13, 20 y 22 años.	257
Tabla VII-7. Temperaturas $T_{FUSIÓN}$ y $T_{DEGRADACIÓN}$ de las muestras del talud norte a los 13, 20 y 22 años.	258
Tabla VII-8. TIO a los 21 años zonas norte y sur, en coronación y bajo berma.	260
Tabla VII-9. Bandas de absorción de la extracción de la muestra de 21 años de exposición.	265

Índice de Ecuaciones

Ecuación VII-1. Ecuación lineal TIO versus tiempo.	260
Ecuación VII-2. Tiempo de agotamiento de los AO talud norte.	260
Ecuación VII-3. Tiempo de agotamiento de los AO talud sur.	261
Ecuación VII-4. Ecuación de cálculo del índice de carbonilo (I_{CO}).	269

Capítulo VII. Embalse de San Isidro. Resultados y discusión

1. EMBALSE DE SAN ISIDRO

1.1. DESCRIPCIÓN

El embalse de San Isidro (Figura VII-1) se encuentra situado junto al núcleo del mismo nombre del municipio de Granadilla de Abona, en la isla de Tenerife (Figura VII-2). La importancia de este embalse radica no solamente en ser el embalse de cabecera de una limitada zona tomatera, sino que resulta un baluarte importante ante las estrategias del transporte del agua regenerada entre Santa Cruz y Abona; conducción aquélla de la que se alimenta y a la que puede, a su vez, reintegrar las aguas en su camino a la Balsa de Valle de San Lorenzo y/o El Saltadero.

Entre otras circunstancias, en esta balsa se almacenaron las primeras aguas regeneradas procedentes de Santa Cruz el día 15 de abril de 1993.



Figura VII-1. Embalse de San Isidro.

Este embalse de materiales sueltos se encuentra impermeabilizado con una geomembrana (GMB) de polietileno de alta densidad (PEAD). La superficie impermeabilizada en los taludes es 6 429 m² y en el fondo 2 515 m².

El volumen a máximo nivel del embalse es de 49 799 m³, la altura de agua a 10.50 m y la cota a la que se encuentra el máximo nivel de embalse es 212 m.

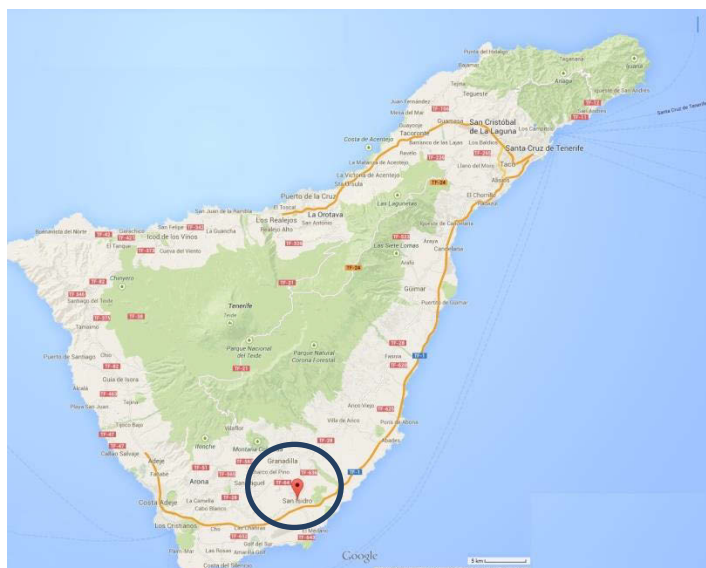


Figura VII-2. Ubicación geográfica del embalse de San Isidro en la isla de Tenerife (España).

1.2. CLIMATOLOGÍA

Los valores climatológicos normales proporcionados por la Agencia Estatal de Meteorología (AEMET) que figuran en la Tabla VII-1, han sido obtenidos en el aeropuerto de Tenerife Sur dado que es la estación meteorológica más próxima (Altitud: 64 m; Latitud: 28° 2' 51" N; Longitud: 16°33'39" O).

Uno de los factores que más afectan a la durabilidad de los materiales poliméricos es la cantidad de radiación ultravioleta recibida. Las Islas Canarias presentan un índice máximo de radiación UV en día despejado “Alto” (Figura V-3) con valores entre 6.5 y 8.5, considerando una escala de 0.5 a 14.5.

Tabla VII-1. Valores climatológicos normales del aeropuerto Tenerife Sur (1980-2000) (AEMET).

INFORMACIÓN CLIMÁTICA	VALORES
Temperatura media anual (°C)	21.3
Media anual de las temperaturas máximas diarias (°C)	24.7
Media anual de las temperaturas mínimas diarias (°C)	17.9
Precipitación anual media (mm)	116
Humedad relativa media (%)	67
Número medio anual de días de precipitación superior o igual a 1 mm	14
Número medio anual de días de nieve	0
Número medio anual de días de tormenta	1
Número medio anual de días de niebla	0
Número medio anual de días de helada	0
Número medio anual de días despejados	116
Número medio anual de horas de sol	2670

1.3. GEOLOGÍA

La GMB de PEAD instalada en el embalse de San Isidro se encuentra colocada sobre un geotextil de protección que se encuentra en contacto con el suelo. Por lo tanto, es importante realizar una breve descripción geológica del lugar donde se encuentra emplazado el embalse, ya que materiales del sustrato podrían detectarse en los análisis de la GMB así como provocar punzonamientos u otras patologías. La descripción geológica que aparece en este trabajo está basada en el estudio geológico realizado para la construcción del embalse.

El vaso del embalse de San Isidro fue construido sobre una potente colada piroclástica (“ash-flow” pumítico). Este manto de “ash-flow” se asienta sobre una colada basáltica de la serie III (reciente) que forma el sustrato de la zona. Entre ambas coladas, existe un nivel de pómez de proyección aérea de color rojizo, de 1 a 3 metros de potencia. La serie volcanoestratigráfica de la zona se completa con los suelos de cultivo, en general de escasa potencia, que se apoyan unas veces directamente sobre la colada basáltica y otras sobre el “ash-flow”.

1.4. TIPO DE AGUA ALMACENADA

El tipo de agua almacenada en el embalse de San Isidro es agua regenerada, es decir, aguas residuales depuradas que, en su caso, han sido sometidas a un proceso de tratamiento adicional o complementario que permite adecuar su calidad al uso al que serán destinadas.

1.5. DESCRIPCIÓN DE LA GMB DE PEAD

La GMB instalada en el embalse de San Isidro es una GMB de polietileno de alta densidad (PEAD) de formulación original desconocida y fabricada por la casa comercial Poliamérica.

Generalmente, una GMB de PEAD está formada por un 96-97.5% en masa de la resina, 2-3% de negro de carbono, 0.5-1% de antioxidantes (AO) (Hsuan & Koerner 1998).

El calor fue el método de soldadura empleado para la unión entre paños.

2. TOMA DE MUESTRAS

Las muestras analizadas fueron tomadas en diferentes puntos del embalse, variando la orientación y la profundidad. Con respecto a la orientación, las muestras se tomaron durante los 22 años de seguimiento en los cuatro puntos cardinales, aunque en este trabajo únicamente se harán referencia a los resultados obtenidos del talud norte y sur. Con respecto a la profundidad, se tomaron muestras en las zonas de coronación, bajo la berma superior (o zona intermedia) y en el fondo del embalse.



Figura VII-3. Zona de extracción de muestras en coronación.

La Tabla VII-2 recoge la nomenclatura que se ha utilizado de las muestras extraídas en el embalse de San Isidro durante el seguimiento llevado a cabo por el CEDEX, en función de la orientación y la profundidad. De forma más intuitiva, puede observarse un plano del embalse de San Isidro que recoge la ubicación de cada una de las muestras (Figura VII-4).

Tabla VII-2. Nomenclatura de las muestras.

Zona del embalse	Norte	Sur	Este	Oeste
Coronación (L1)	NL1	SL1	EL1	OL1
Bajo Berma Superior (Zona Intermedia → L2)	NL2	SL2	EL2	OL2

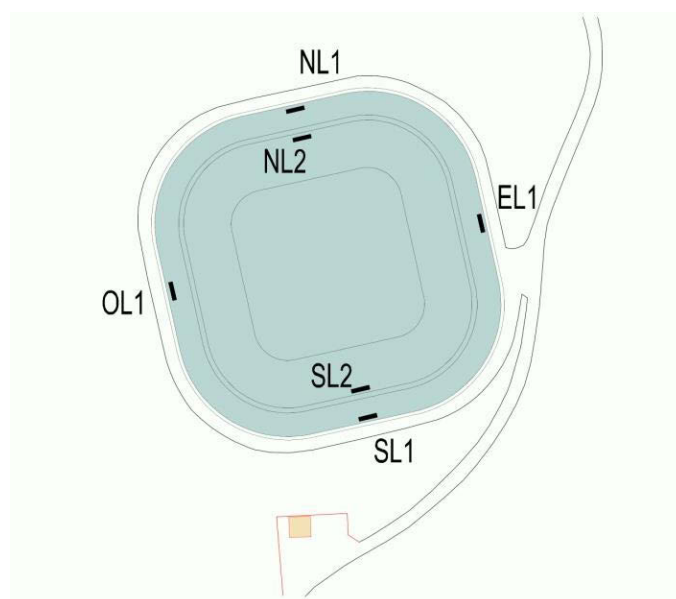


Figura VII-4. Plano de toma de muestras del embalse de San Isidro.

Además, puesto que se trata de un ensayo destructivo, en las primeras inspecciones fueron extraídas muestras sólo de algunas zonas que pudieran ocasionar problemas potenciales al embalse.

El incremento de las inspecciones y la mayor extracción de muestras en los últimos años, se debe al seguimiento más exhaustivo por la degradación progresiva de la lámina.

Siempre que ha sido técnica y económicamente viable se ha intentado extraer muestras de las zonas norte y sur del embalse. Sin embargo, no siempre ha sido posible puesto que se trata de un ensayo destructivo.

Es importante mencionar que la GMB de PEAD del embalse de San Isidro ha sido estudiada durante los 22 años transcurridos desde su instalación por el CEDEX y que continúa instalada en el año 2014 cumpliendo su función en el embalse.

3. RESULTADOS

A continuación se exponen los resultados obtenidos en los ensayos realizados a la GMB de PEAD del embalse de San Isidro. En todos los casos se comparan los resultados obtenidos en la zona norte coronación (con mayor incidencia de radiación solar) con la zona sur coronación. También se comparan los resultados obtenidos en la zona norte a diferentes profundidades (coronación, intermedia y fondo). Posteriormente, estos resultados serán interpretados en el apartado de discusión, puesto que las características generales descritas en un primer momento, serán la consecuencia de la evolución a lo largo del tiempo de las características y cambios físico-químicos y microestructurales.

3.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

Las características generales de la GMB de PEAD instalada en el embalse de San Isidro han sido estudiadas mediante diferentes tipos de ensayos durante los 22 años transcurridos desde su instalación.

3.1.1. Medida del espesor

Los valores obtenidos en la medida del espesor de las muestras del talud norte y sur de la GMB de PEAD aparecen representados en la Figura VII-5. Existe gran irregularidad en los datos de espesor derivados del procesado del polímero.

El valor inicial de medida del espesor de la GMB era algo superior a los 1.50 mm y según la Figura VII-5 podría parecer que existe un incremento del espesor a lo largo del tiempo, ya que el resultado obtenido a los 22 años en el talud sur fue 1.66 mm de espesor. Los valores de espesor son inferiores en el talud norte comparados con el talud sur.

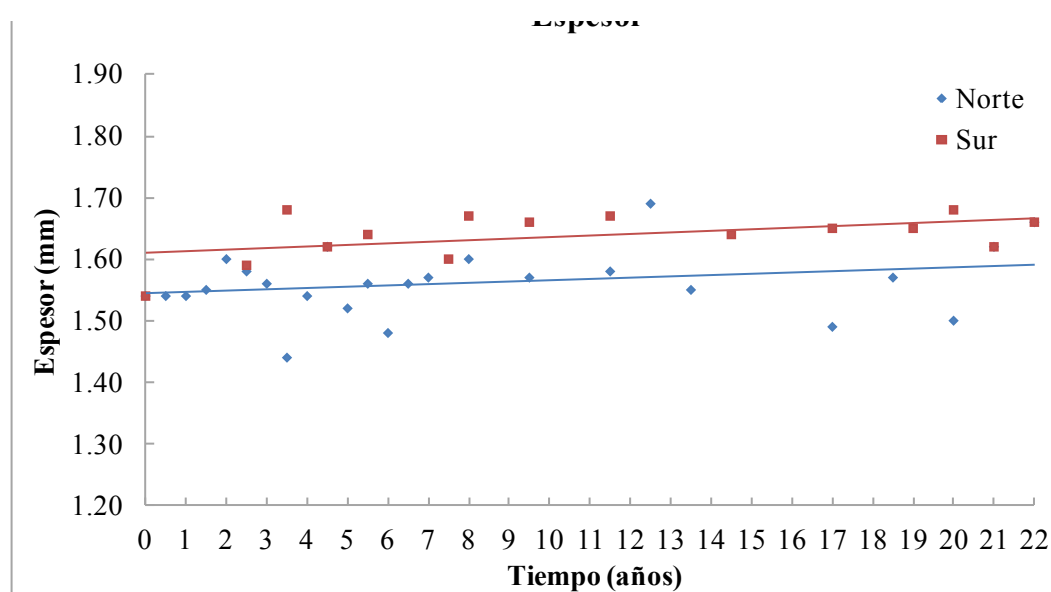


Figura VII-5. Evolución de la medida del espesor en las muestras del talud norte y sur coronación.

La Figura VII-6 muestra los valores obtenidos en la medida del espesor en la zona norte coronación e intermedia de la GMB. Los valores son bastante similares aunque la zona intermedia presenta unos valores inferiores a los de la zona de coronación. A los 21 años de exposición, el resultado obtenido en la zona norte coronación fue 1.62 mm de espesor, siendo en la zona intermedia de 1.55 mm.

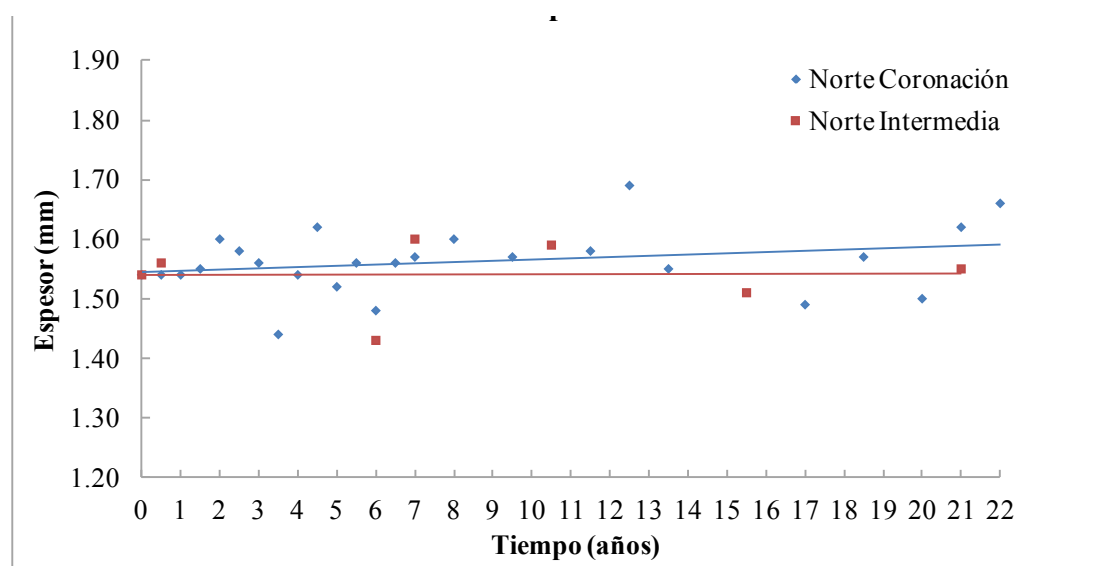


Figura VII-6. Evolución de la medida del espesor en las muestras del talud norte coronación e intermedia.

3.1.2. Características de tracción

Los valores de resistencia a la tracción del talud norte y sur se encuentran representados en la Figura VII-7. Estos valores presentan una tendencia a disminuir similar en el talud norte y en el talud sur. El valor inicial de resistencia a la tracción era de 38.0 MPa en sentido longitudinal y 39.0 MPa en sentido transversal.

Los valores en el talud sur siempre son superiores a los obtenidos en las muestras del talud norte. A los 22 años de exposición, el valor medio de resistencia a la tracción en sentido longitudinal del talud norte era de 28.6 MPa y del talud sur de 34.2 MPa. En sentido transversal, el valor medio obtenido en el talud norte de resistencia a la tracción fue 25.6 MPa y en el talud sur 28.6 MPa.

La Figura VII-7 muestra cómo hasta aproximadamente los 14 primeros años de exposición, los valores en sentido longitudinal en ambos taludes son inferiores a los obtenidos en sentido transversal. Sin embargo, a partir de los 14 años, los valores de resistencia a la tracción en sentido transversal en ambos taludes son menores a los obtenidos en sentido longitudinal.

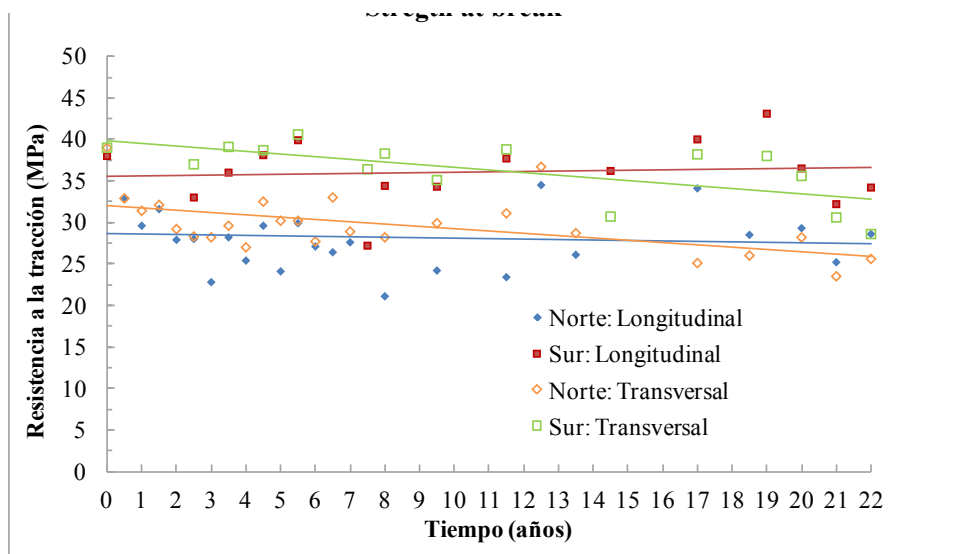


Figura VII-7. Evolución de la resistencia a la tracción de las muestras norte y sur coronación.

En la Figura VII-8 (detalle de la Figura VII-7) se muestra cómo en los primeros 2.5 años de exposición se produce una reducción importante de los valores de la resistencia a la tracción y posteriormente los resultados son más o menos constantes. La reducción de los valores de resistencia a la tracción es más importante en el talud norte que en el talud sur, y en estos primeros años los valores son inferiores en el sentido longitudinal comparados con el sentido transversal.

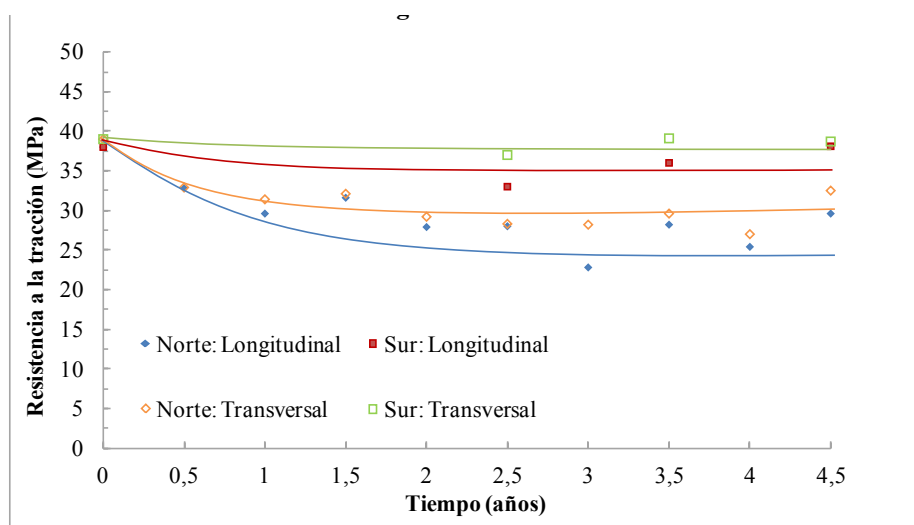


Figura VII-8. Detalle de la resistencia a la tracción de las muestras norte y sur coronación en los primeros 4.5 años.

A los 2.5 años de exposición (Figura VII-8), se obtuvieron valores de resistencia a la tracción en sentido longitudinal de 28.0 MPa en el talud norte y de 33.0 MPa en el talud sur, y en sentido transversal de 28.3 MPa en el talud norte y 37.0 MPa en el talud sur.

Los valores de alargamiento en rotura representados en la Figura VII-9 presentan una tendencia similar a la obtenida en los ensayos de resistencia a la tracción. El valor inicial de alargamiento en rotura era de 1083% en sentido longitudinal y 1084% en sentido transversal.

Los valores de alargamiento en rotura son inferiores en el talud norte que en el talud sur a los 22 años de exposición en ambos sentidos. Los valores de alargamiento en rotura en sentido longitudinal presentan una tendencia a disminuir a lo largo del tiempo (a los 22 años, 757% en el talud norte y 969% en el talud sur). En sentido transversal, los valores de alargamiento en rotura también presentan una tendencia a disminuir a lo largo de los 22 años de seguimiento, siendo el valor medio en el talud norte de 841% y en el talud sur de 906%.

De la misma forma, en la Figura VII-9 se muestra cómo hasta los 14 años de exposición de la GMB los valores de alargamiento en rotura son menores en sentido longitudinal que en transversal. A partir de los 14 años, los valores se invierten, siendo inferiores en sentido transversal comparados con el sentido longitudinal.

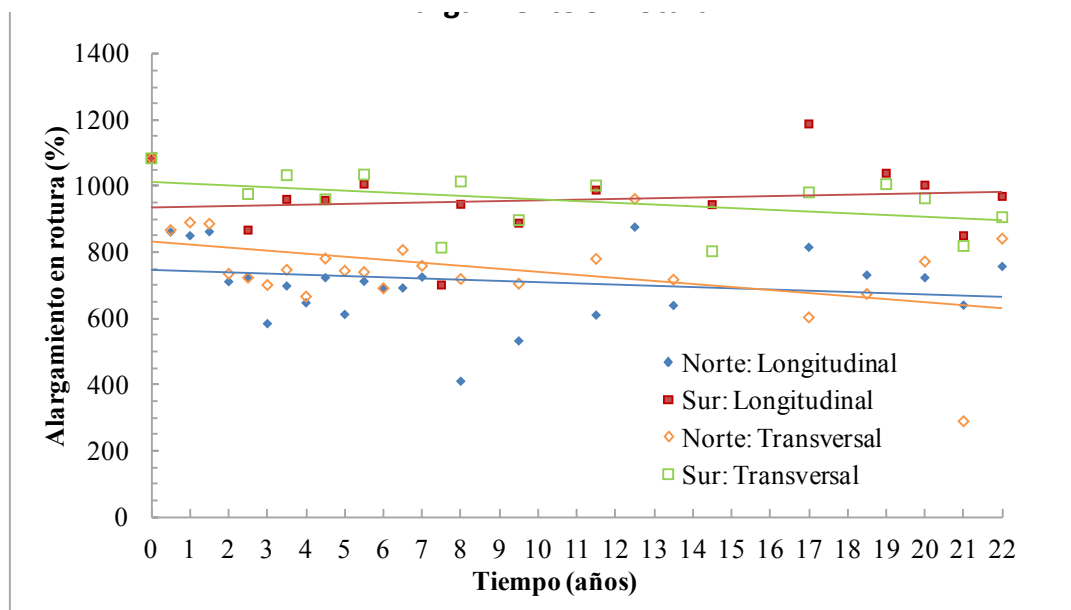


Figura VII-9. Evolución del alargamiento en rotura para las muestras del talud norte y sur.

En la Figura VII-10, se observa en detalle los resultados de alargamiento en rotura durante los 4.5 primeros años. Los resultados son similares a los obtenidos en la resistencia a la tracción, con una tendencia decreciente especialmente en los dos primeros años en el talud norte. Posteriormente, los resultados tienden a ser más o menos constantes a lo largo del tiempo.

A los 2.5 años, el valor medio de alargamiento en rotura en sentido longitudinal fue del 723% en el talud norte y de 957% en el talud sur. En sentido transversal, el valor medio de alargamiento en rotura del talud norte fue de 781% y en el talud sur de 960%.

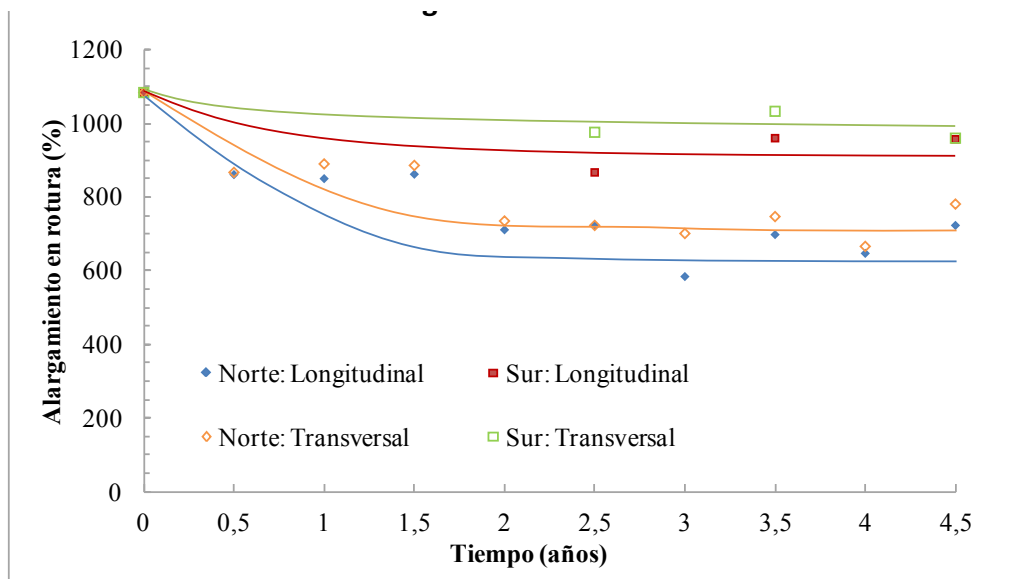


Figura VII-10. Detalle del alargamiento en rotura de las muestras norte y sur coronación en los primeros 4.5 años.

Los resultados del esfuerzo en el punto de fluencia en la GMB de PEAD del embalse de San Isidro se encuentran representados en la Figura VII-11. Puede observarse una tendencia creciente a lo largo del tiempo en ambos taludes. Los valores obtenidos en el talud norte coronación son más elevados que los obtenidos en el talud sur, así como los valores en sentido transversal son superiores a los obtenidos en sentido longitudinal.

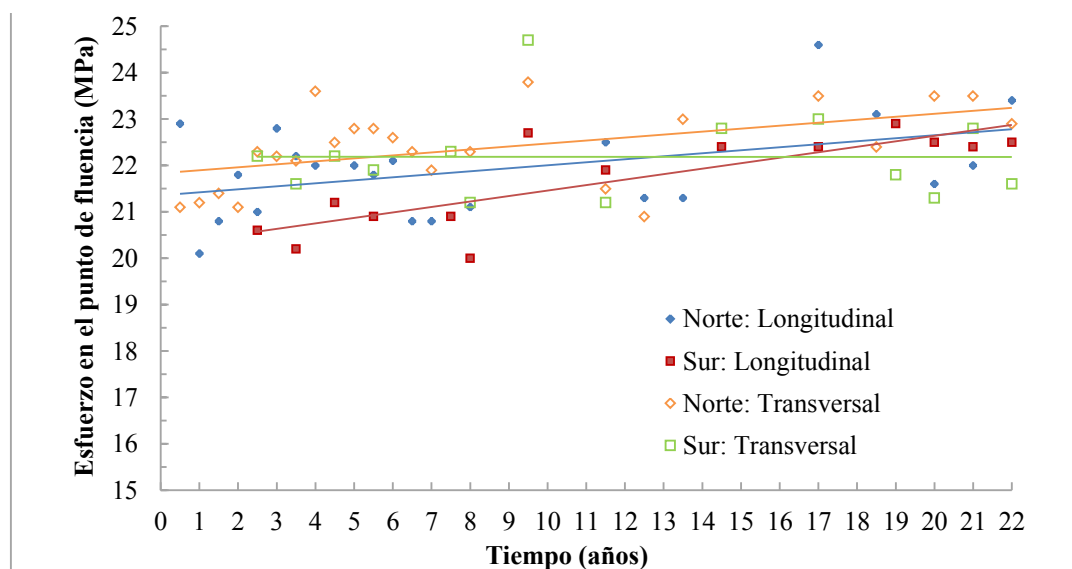


Figura VII-11. Evolución del esfuerzo en el punto de fluencia en el talud norte y sur coronación.

El valor inicial obtenido en el talud norte de esfuerzo en el punto de fluencia fue de 22.9 MPa en sentido longitudinal y de 21.1 MPa en sentido transversal. En el talud sur, el primer valor de esfuerzo en el punto de fluencia fue obtenido a los 2.5 años, siendo 20.6 MPa el valor obtenido en

sentido longitudinal y 22.2 MPa en sentido transversal. A los 22 años transcurridos desde la instalación de la GMB de PEAD, el valor medio en sentido longitudinal de esfuerzo en el punto de fluencia del talud norte fue de 23.4 MPa y en el talud sur de 22.5 MPa. En sentido transversal, el valor medio obtenido en el talud norte fue de 22.9 MPa y de 21.6 MPa en el talud sur.

La Figura VII-12 muestra los resultados del alargamiento en el punto de fluencia del talud norte y sur coronación. Los valores obtenidos en el talud sur son superiores en ambos sentidos (longitudinal y transversal) a los que fueron obtenidos en el talud norte.

El valor inicial de alargamiento en el punto de fluencia en el talud norte fue del 15% en sentido longitudinal y del 16% en sentido transversal. En el talud sur, el valor medio de alargamiento en el punto de fluencia a los 2.5 años fue del 15% y del 16%, en sentido longitudinal y transversal respectivamente.

A los 22 años, los valores de alargamiento en el punto de fluencia en el talud norte eran del 9% en sentido longitudinal y 11% en el sentido transversal, y en el talud sur, del 11% en sentido longitudinal y 12% en sentido transversal, respectivamente.

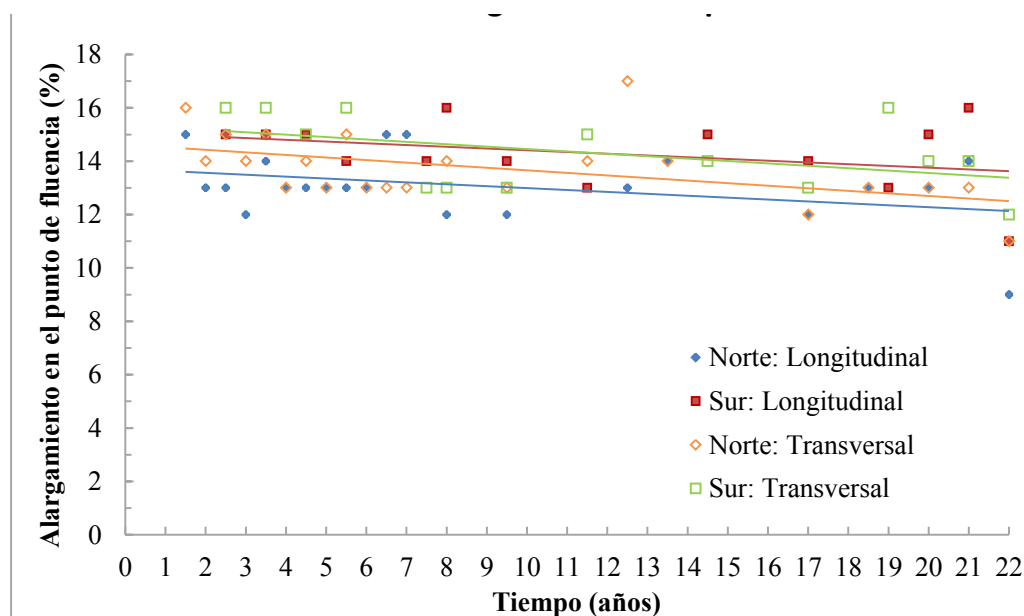


Figura VII-12. Evolución del alargamiento en el punto de fluencia en el talud norte y sur coronación.

Los valores de resistencia a la tracción en sentido longitudinal del talud norte a diferentes profundidades en el embalse se encuentran representados en la Figura VII-13. La tendencia general es que los valores de resistencia a la tracción tiendan a disminuir a lo largo del tiempo. La Figura VII-13 muestra una tendencia decreciente más acusada en las muestras de la zona intermedia, si bien es cierto que se existen menos valores en esta zona. Los valores obtenidos de resistencia a la tracción en las muestras del fondo son muy superiores en los 7 primeros años a los obtenidos en la zona de coronación e intermedia.

A los 21 años, el valor medio de resistencia a la tracción en la zona intermedia era de 26.8 MPa, siendo en la zona de coronación de 25.2 MPa.

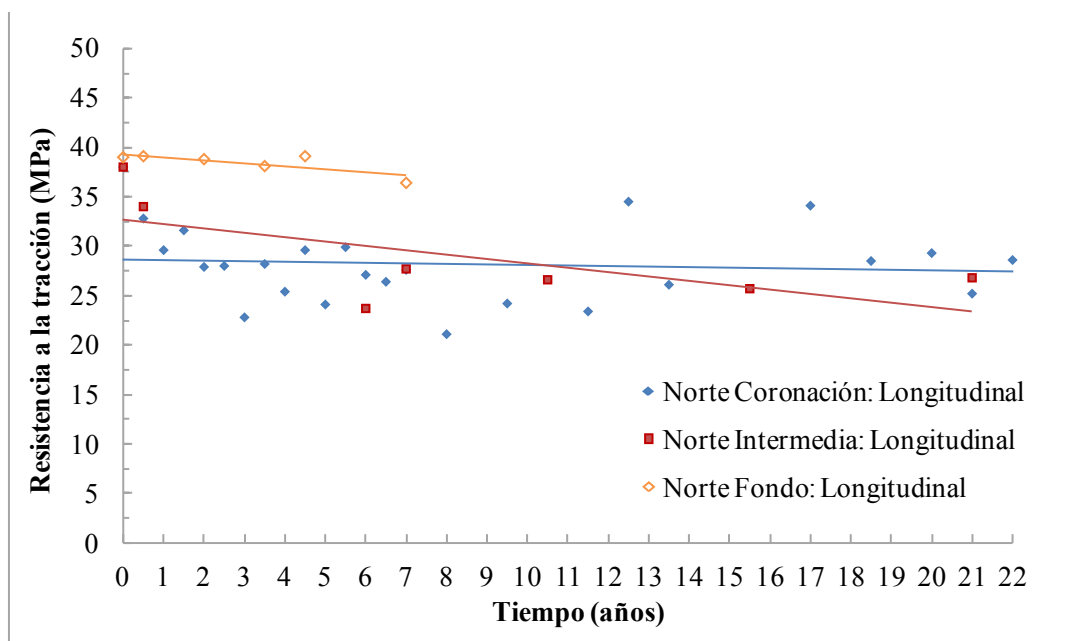


Figura VII-13. Evolución de la resistencia a la tracción de las muestras del talud norte a diferentes profundidades.

La Figura VII-14 muestra el detalle de los valores de resistencia a la tracción de las muestras del talud norte a diferentes profundidades. Se observa cómo en los 4.5 primeros años la mayor reducción de resistencia a la tracción ocurre en la zona de coronación del embalse y en la zona intermedia, ocurriendo un decrecimiento en la zona del fondo mucho menos acusado.

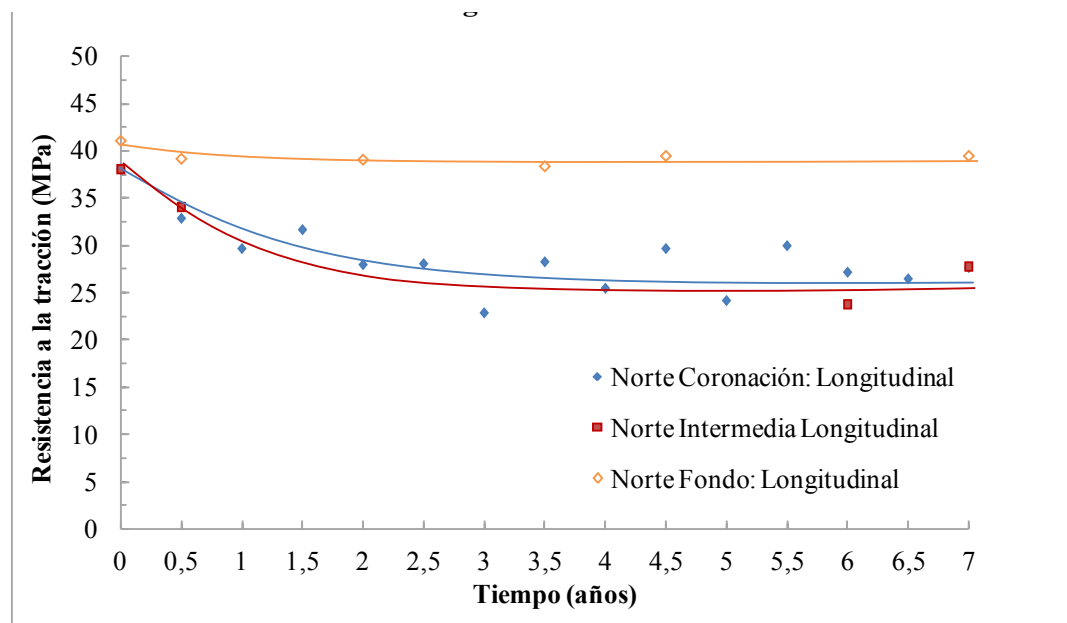


Figura VII-14. Detalle de la resistencia a la tracción de las muestras del talud norte a diferentes profundidades en los primeros 4.5 años.

Los valores de alargamiento en rotura de las muestras del talud norte a diferentes profundidades se encuentran representados en la Figura VII-15. Se observa la misma tendencia que

en los valores de resistencia a la tracción, una tendencia general de disminución en los valores de alargamiento a lo largo del tiempo tanto en las zonas de coronación, intermedia y fondo del embalse.

Los valores medios de alargamiento en rotura de las muestras extraídas en la zona del fondo en los 7 primeros años son muy superiores a los obtenidos en las muestras de las zonas de coronación e intermedia.

A los 21 años, el valor medio de alargamiento en rotura de las probetas de las muestras de la zona intermedia era del 685% y en la zona de coronación del 640%.

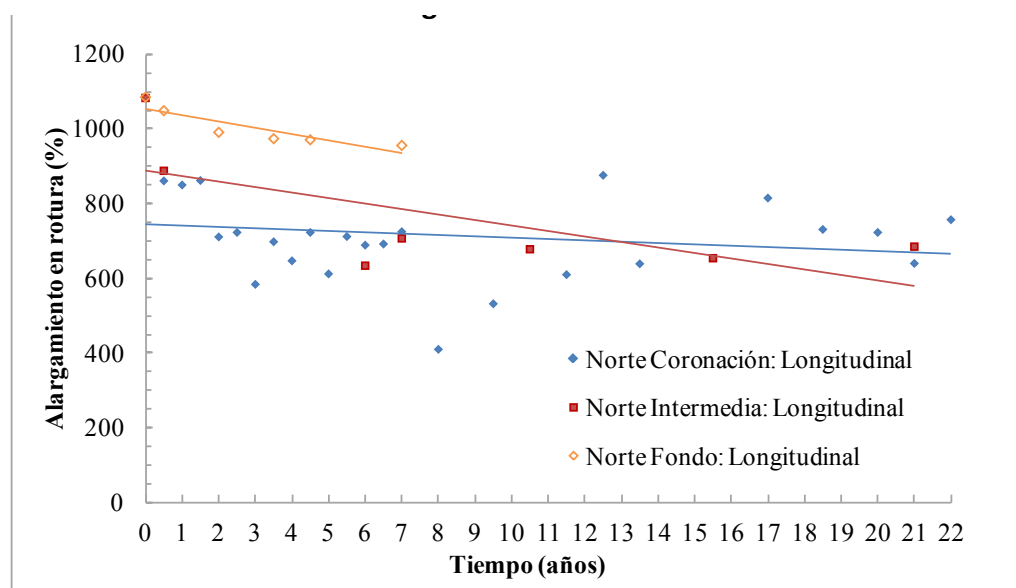


Figura VII-15. Evolución del alargamiento en rotura para las muestras del talud norte a diferentes profundidades.

La Figura VII-16 muestra en detalle la evolución del alargamiento en rotura en los 4.5 primeros años, se observa cómo esta disminución es mucho más acusada en las zonas de coronación e intermedia que en la zona del fondo.

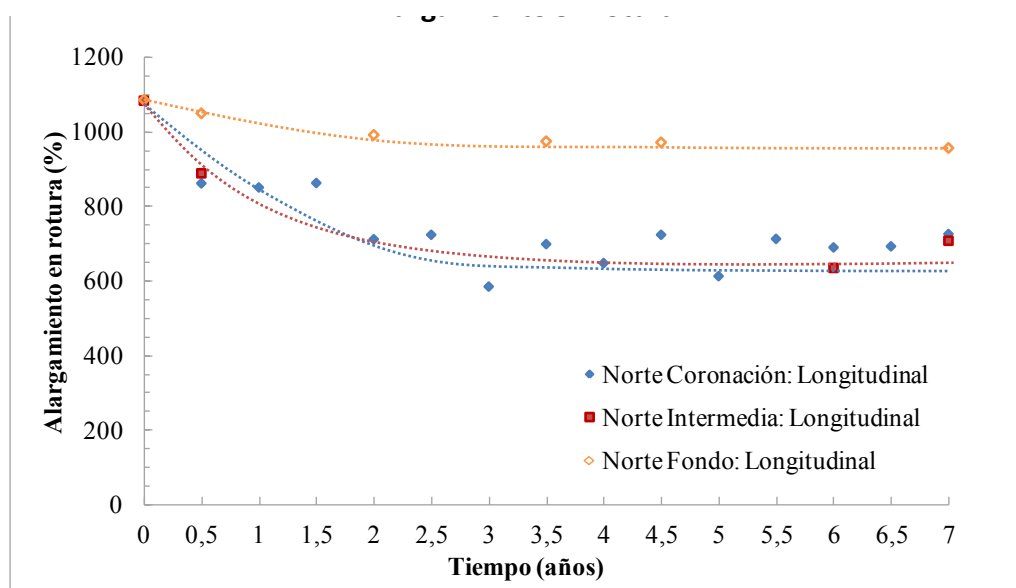


Figura VII-16. Detalle del alargamiento en rotura de las muestras del talud norte a diferentes profundidades en los primeros 4.5 años.

Los valores de esfuerzo en el punto de fluencia de las muestras del talud norte en las zonas de coronación, intermedia y fondo se encuentran representados en la Figura VII-17. Puede observarse la tendencia creciente especialmente en las zonas de coronación e intermedia. En la zona del fondo del embalse los valores decrecen en los dos primeros años y posteriormente se observa un ligero aumento a lo largo del tiempo.

A los 21 años, el valor medio de esfuerzo en el punto de fluencia de la zona intermedia fue de 23.6 MPa y en la zona de coronación de 22.0 MPa.

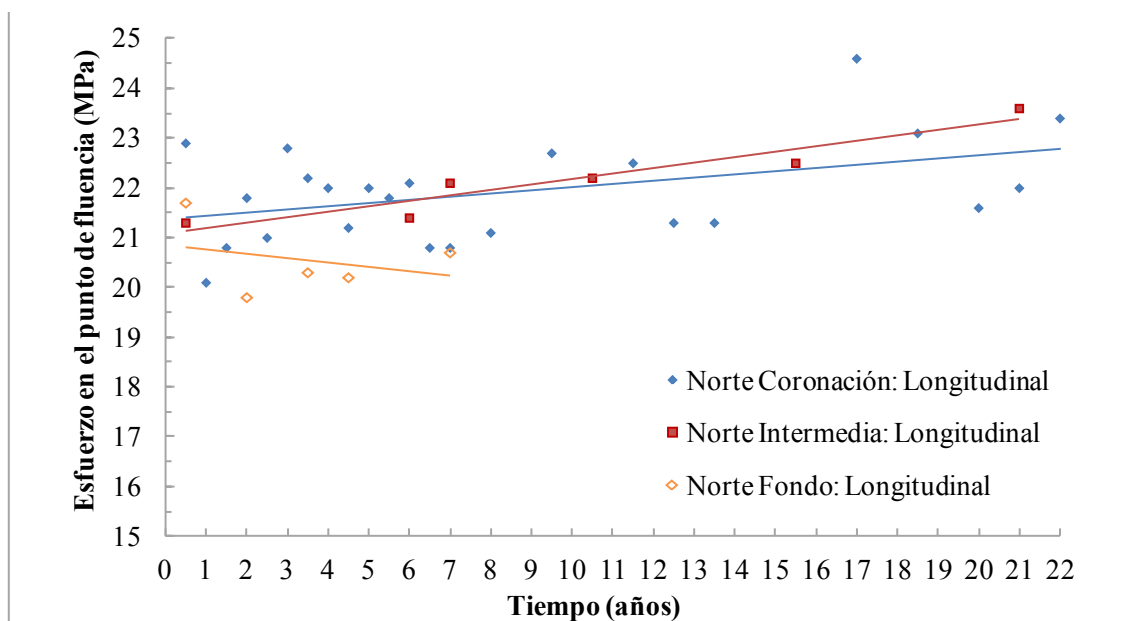


Figura VII-17. Evolución del esfuerzo en el punto de fluencia de las muestras del talud norte a diferentes profundidades.

La Figura VII-18 muestra los valores de alargamiento en el punto de fluencia de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro en las muestras del talud norte a diferentes profundidades. Se observa una disminución en los valores de alargamiento en fluencia a lo largo del tiempo, más acusada en los primeros años en la zona intermedia y coronación.

A los 21 años de exposición de la GMB, el valor medio de la zona intermedia había descendido al 12% y en el caso de la zona de coronación, había descendido a un valor medio de 14%.

Por lo tanto, las características de tracción observadas a lo largo del tiempo en la GMB de PEAD de San Isidro pueden resumirse en:

- La resistencia a la tracción y el alargamiento en rotura tienden a disminuir con el tiempo.
- El esfuerzo en el punto de fluencia tiende a aumentar a lo largo del tiempo.
- El alargamiento en el punto de fluencia tiende a disminuir con el tiempo.

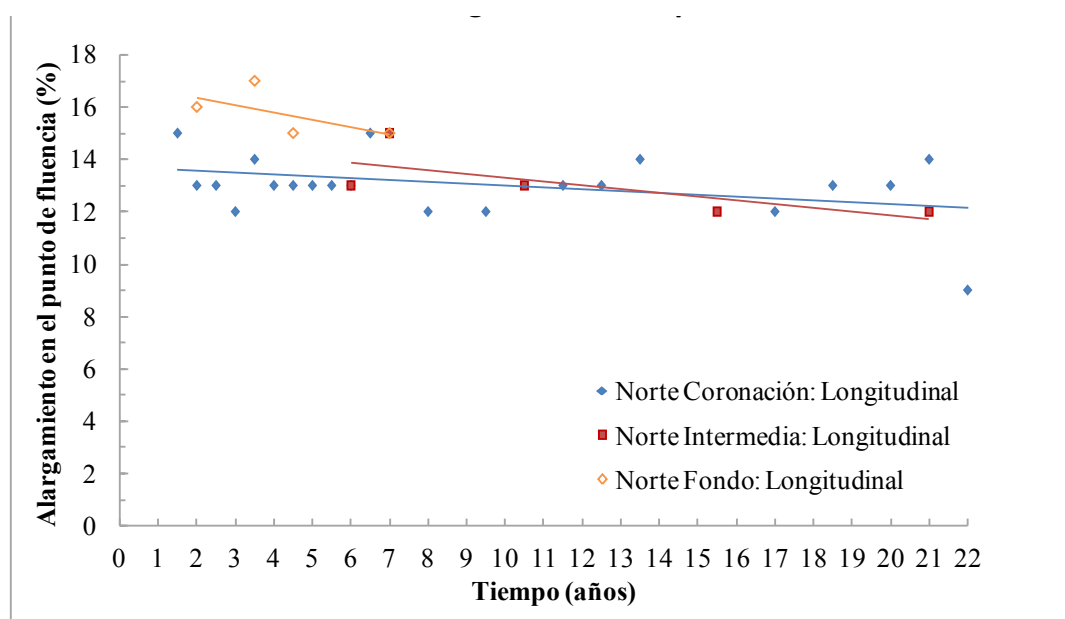


Figura VII-18. Evolución del alargamiento en el punto de fluencia de las muestras del talud norte a diferentes profundidades.

3.1.3. Resistencia al desgarro

La Figura VII-19 muestra los resultados de la resistencia al desgarro en las muestras del talud norte y sur coronación. Los valores del talud norte son inferiores a los del talud sur y en el sentido transversal, los valores son inferiores a los del sentido longitudinal. La tendencia general es una ligera disminución de los valores de resistencia al desgarro a lo largo del tiempo.

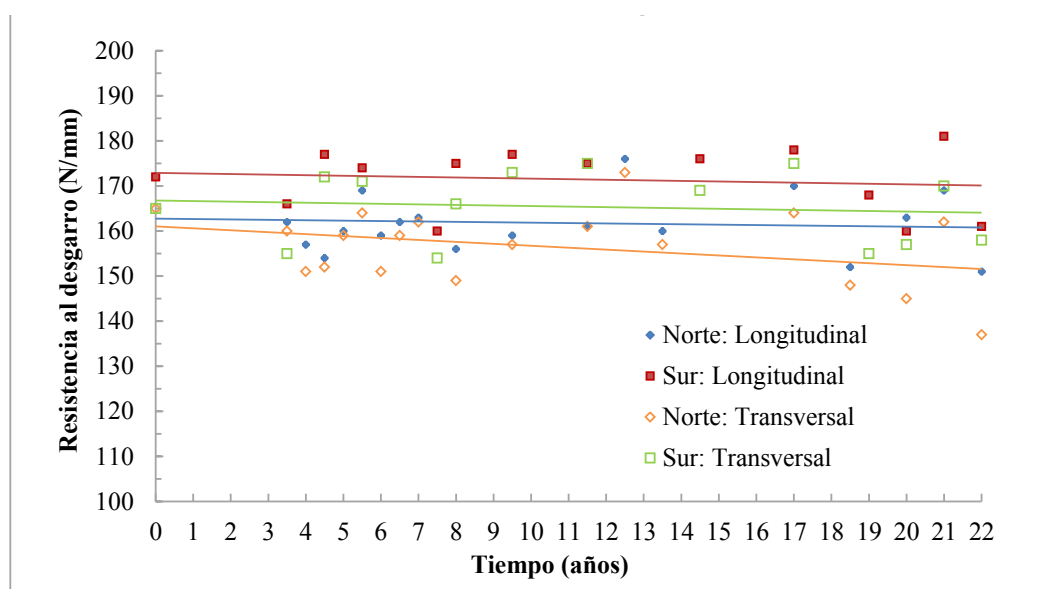


Figura VII-19. Evolución de la resistencia al desgarro en el talud norte y sur coronación.

El valor medio inicial de resistencia al desgarro era de 172 N/mm en sentido longitudinal y de 165 N/mm en sentido transversal. En el talud norte, el valor medio de resistencia al desgarro a los 22 años fue de 151 N/mm en sentido longitudinal y de 137 N/mm en sentido transversal. En el talud

sur, el valor medio obtenido en sentido longitudinal fue de 161 N/mm y en sentido transversal de 158 N/mm.

La Figura VII-20 muestra los valores de resistencia al desgarro a lo largo del tiempo. Se observa cómo los valores más bajos se corresponden a la zona de coronación. Los valores del fondo durante los 7 primeros años en los que se pudieron extraer muestras son superiores a los de las zonas intermedia y coronación.

A los 21 años, el valor medio de resistencia al desgarro de la zona intermedia fue de 181 N/mm y en la zona de coronación de 169 N/mm.

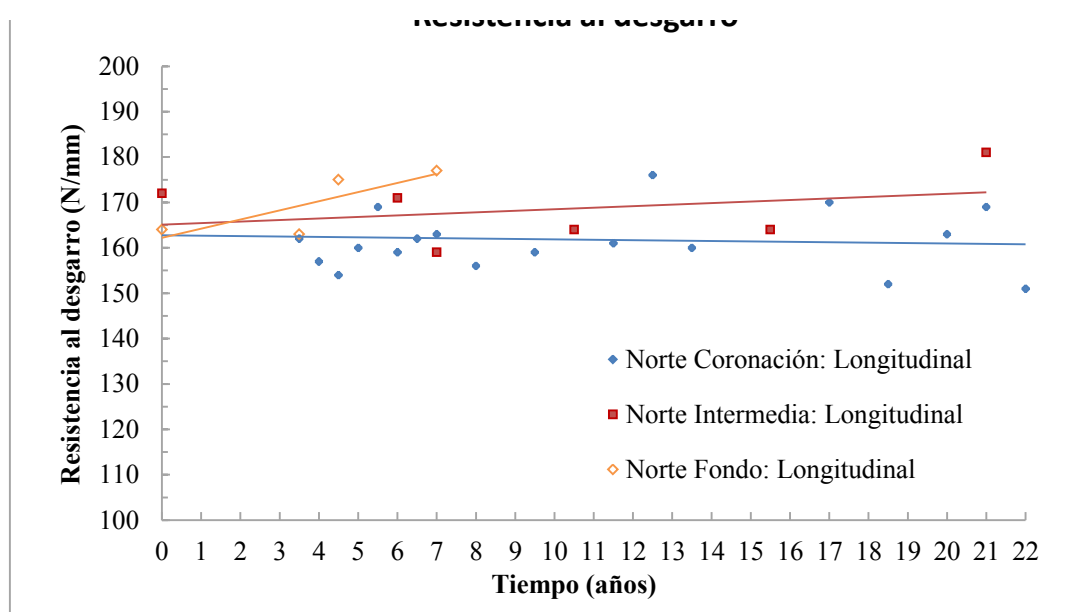


Figura VII-20. Evolución de la resistencia al desgarro en el talud norte y sur coronación.

3.1.4. Dureza Shore-D

Los valores de dureza Shore-D aparecen representados en la Figura VII-21. La tendencia en ambos taludes es una dureza con una ligera tendencia a disminuir a lo largo del tiempo. El valor inicial de dureza Shore-D en la GMB de PEAD fue de 59. A los 22 años de exposición de la GMB, el valor obtenido de dureza Shore-D en el talud norte fue de 59 y en el talud sur de 57.

La dureza Shore-D ha sido evaluada en las muestras del talud norte en las zonas de coronación e intermedia (Figura VII-22), presentando unos valores prácticamente constantes a lo largo del tiempo. Al cabo de 22 años, el valor medio de dureza Shore-D en la zona intermedia fue de 60.

3.1.5. Resistencia al impacto dinámico y estático

El ensayo de resistencia al impacto dinámico fue superado por todas las probetas dado que ninguna de ellas sufrió perforación en la zona de impacto, tal y como se comprobó con una prueba

de estanquidad. En el ensayo de resistencia al impacto dinámico la altura desde la cual se lanza el percutor sin causar daño en la GMB decrece a lo largo del tiempo en los materiales termoplásticos.

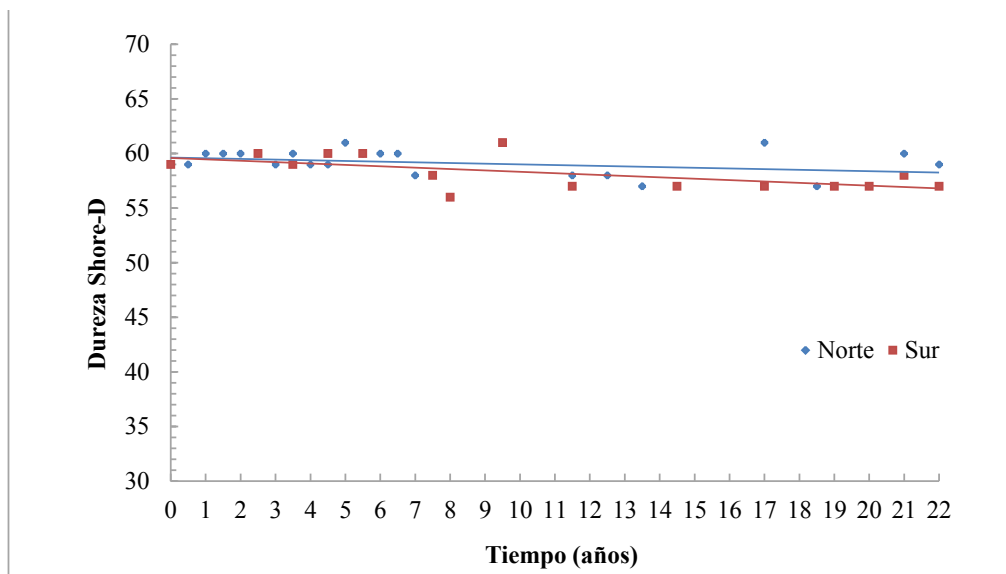


Figura VII-21. Evolución de la dureza Shore-D en la GMB de PEAD.

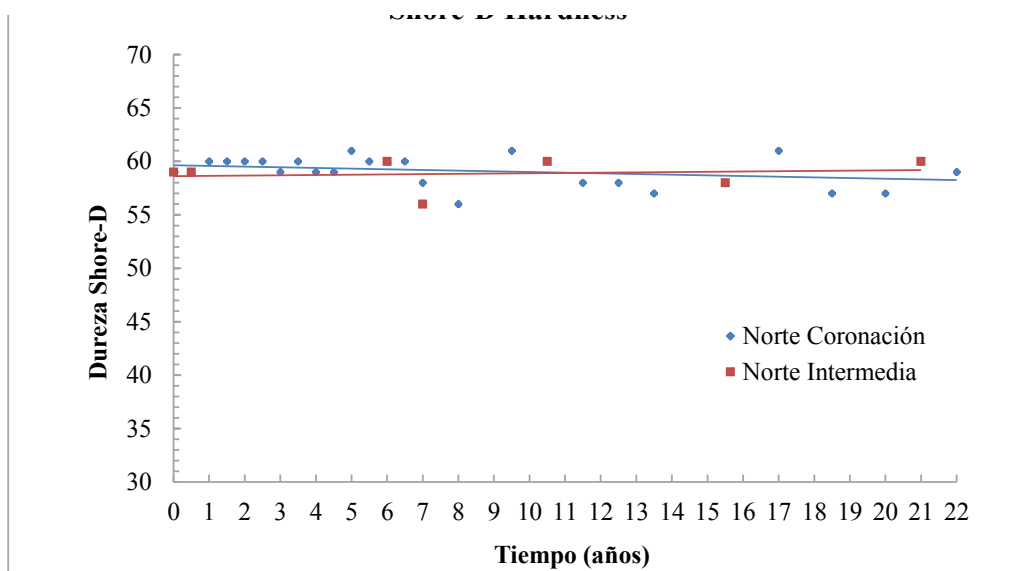


Figura VII-22. Evolución de la dureza Shore-D en la GMB de PEAD en las zonas de coronación e intermedia del talud norte.

La resistencia al punzonamiento presenta una tendencia a aumentar a lo largo del tiempo como se muestra en la Figura VII-23, con valores superiores en el talud norte que en el talud sur. A los 22 años, la resistencia al punzonamiento presentó un valor medio de 497 N/mm en el talud norte y de 598 N/mm en el talud sur. El valor inicial medido a los 3 años desde su instalación en el talud norte era de 269 N/mm y en el talud sur, de 375 N/mm (medido a los 3.5 años).

Por otra parte, el recorrido del punzón antes de perforar tiende a aumentar a lo largo del tiempo, tal y como puede verse en la Figura VII-24. El valor medio de recorrido del punzón antes de perforar a los 3 años de exposición en el talud norte coronación era de 7 mm, llegando a los 13 mm a

lo largo de los 22 años de exposición. En el talud sur, el valor medio de recorrido del punzón a los 22 años fue de 14 mm.

Estos resultados se encuentran consonancia con los obtenidos en la dureza Shore-D.

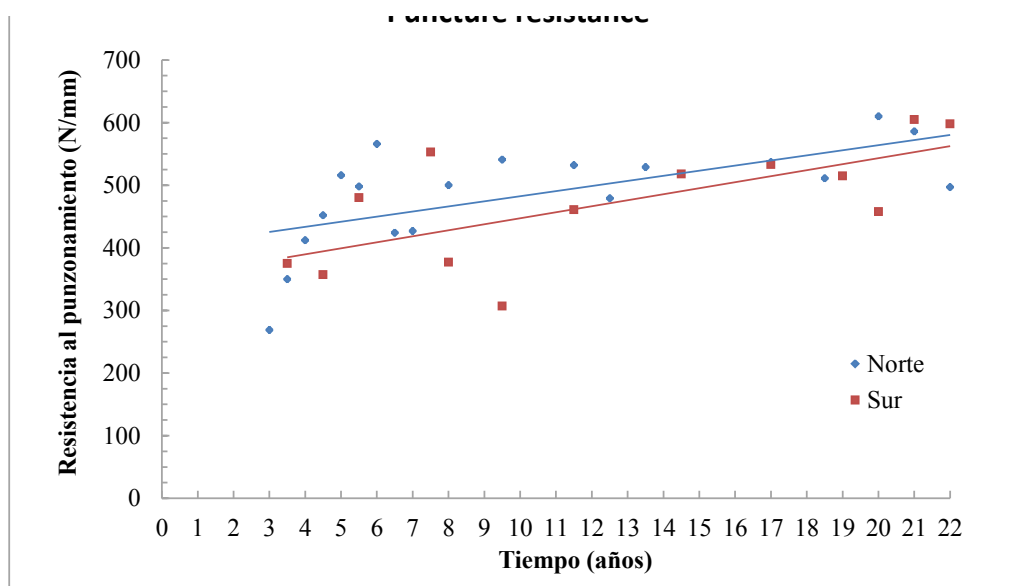


Figura VII-23. Evolución de la resistencia al punzonamiento de la GMB de PEAD.

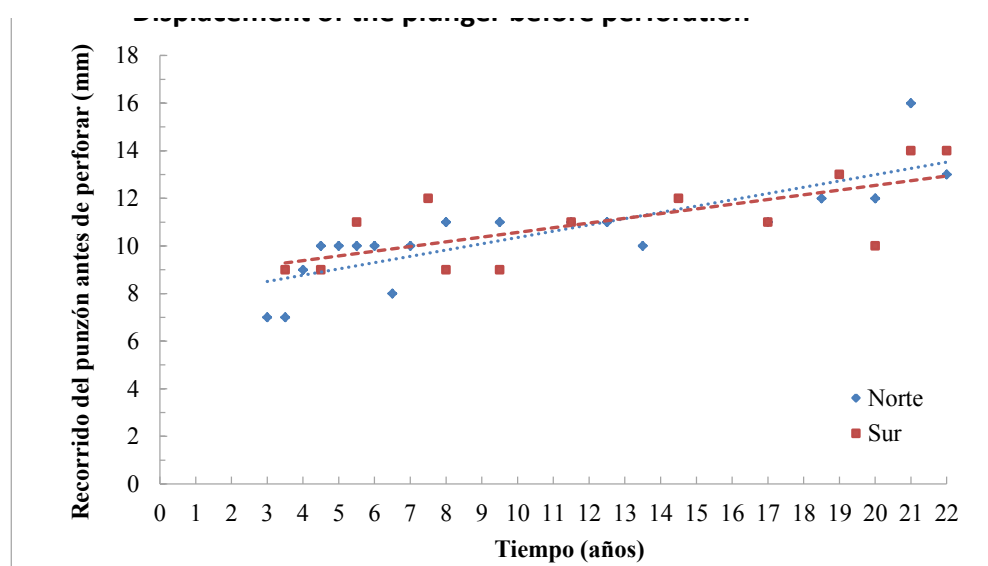


Figura VII-24. Evolución del recorrido del punzón antes de perforar en la GMB de PEAD.

La Figura VII-25 y la Figura VII-26 muestran los resultados obtenidos en las muestras del talud norte a diferentes profundidades de la resistencia al punzonamiento y el recorrido del punzón antes de perforar respectivamente. Las tendencias crecientes en ambos casos son similares a las obtenidas en las muestras del norte y del sur. El valor medio de la resistencia al punzonamiento de la zona intermedia a los 21 años fue de 587 N/mm.

En la Figura VII-26, el valor medio de recorrido del punzón antes de perforar a los 21 años de la muestra de la zona intermedia fue de 14 mm.

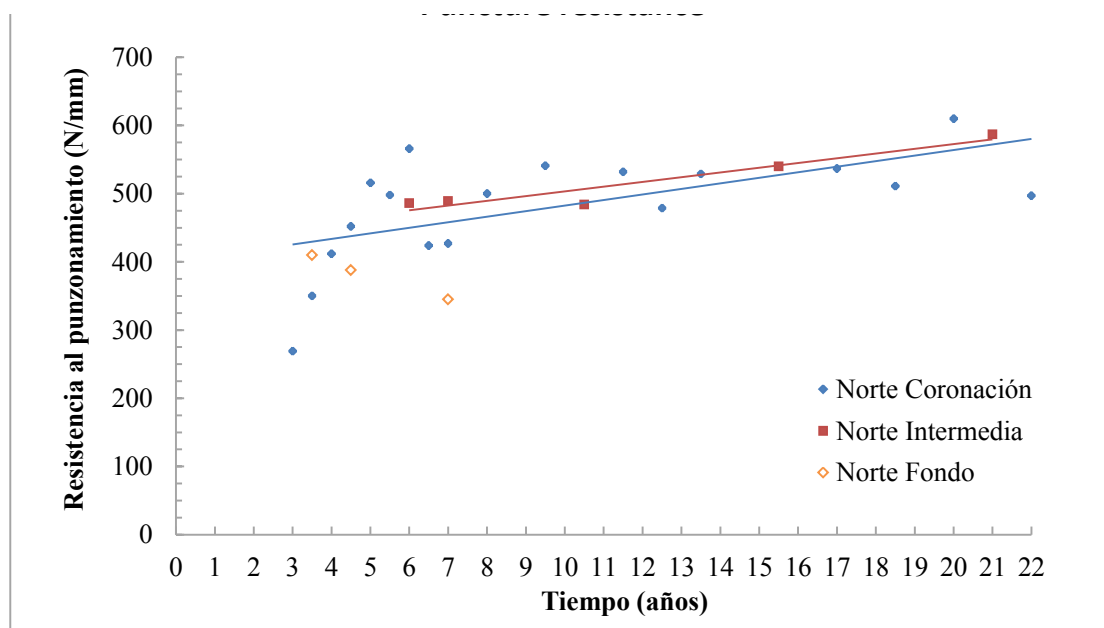


Figura VII-25. Evolución de la resistencia al punzonamiento de la GMB de PEAD en el talud norte a diferentes profundidades.

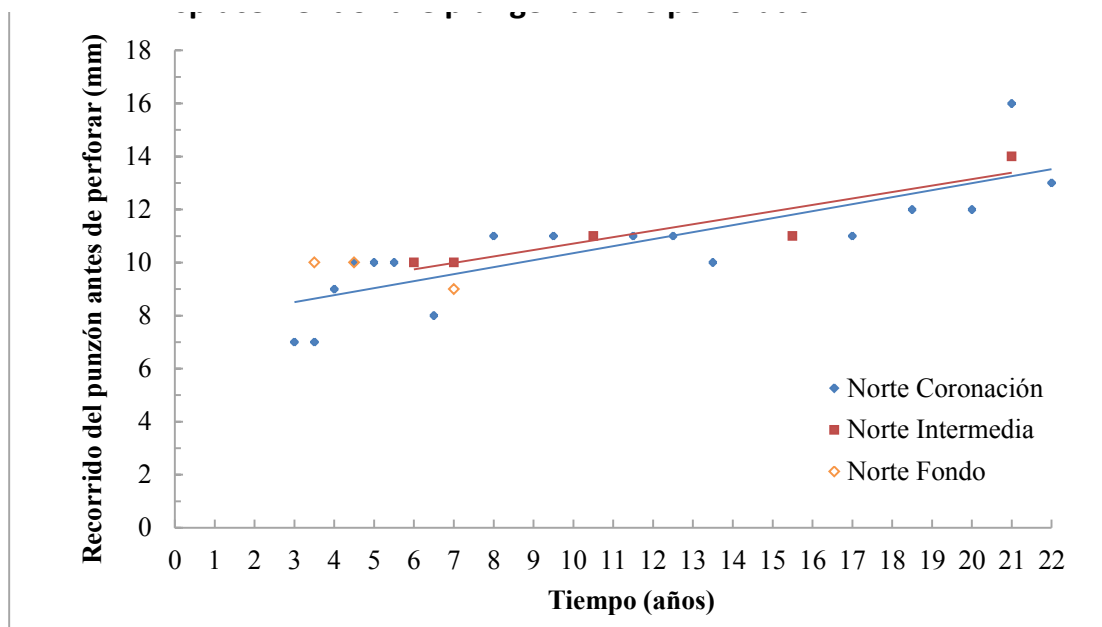


Figura VII-26. Evolución del recorrido del punzón antes de perforar en la GMB de PEAD en el talud norte a diferentes profundidades.

3.1.6. Resistencia al agrietamiento por esfuerzos medio ambientales

El PEAD es susceptible de sufrir agrietamiento por esfuerzos medioambientales (SCR) debido a su elevada cristalinidad (Rowe & Sangam 2002). El ensayo de SCR únicamente pudo ser realizado en las probetas de las muestras de la zona norte y de la zona sur extraídas a los 22 años de instalación de la GMB de PEAD.

El valor medio de SCR de las probetas del talud norte fue, en sentido longitudinal de 65.44 horas y en sentido transversal, de 50.60 horas. El valor medio de SCR de las probetas del talud sur, fue en sentido longitudinal de 32.04 horas y en sentido transversal, de 24.56 horas.

Los valores obtenidos en el ensayo de SCR a los 22 años son extremadamente bajos dado que una GMB en buen estado debe superar las 336 horas de ensayo. Contrariamente a lo que sucede en otros ensayos, los valores de SCR del talud sur son inferiores a los obtenidos en el talud norte. Además, los valores medios de SCR fueron más elevados en el sentido longitudinal que en transversal.

3.1.7. Doblado a bajas temperaturas

Todas las probetas de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro, tanto las muestras extraídas en el talud norte como las extraídas en el talud sur, superaron el ensayo de doblado a bajas temperaturas a lo largo de los 22 años de exposición. Ninguna de las probetas mostró evidencia de fisuras u otro signo de imperfección superficial cuando fueron flexionadas durante 5 segundos tras permanecer 5 horas a $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una cámara frigorífica.

3.1.8. Resistencia de la soldadura por tracción y por pelado

Los resultados de resistencia a la soldadura por el método de tracción se encuentran representados en la Figura VII-27. La tendencia en ambos taludes es lineal y prácticamente constante a lo largo del tiempo. Los resultados son correctos puesto que todas las probetas se rompieron en el borde o próximas a la soldadura pero siempre fuera de ella.

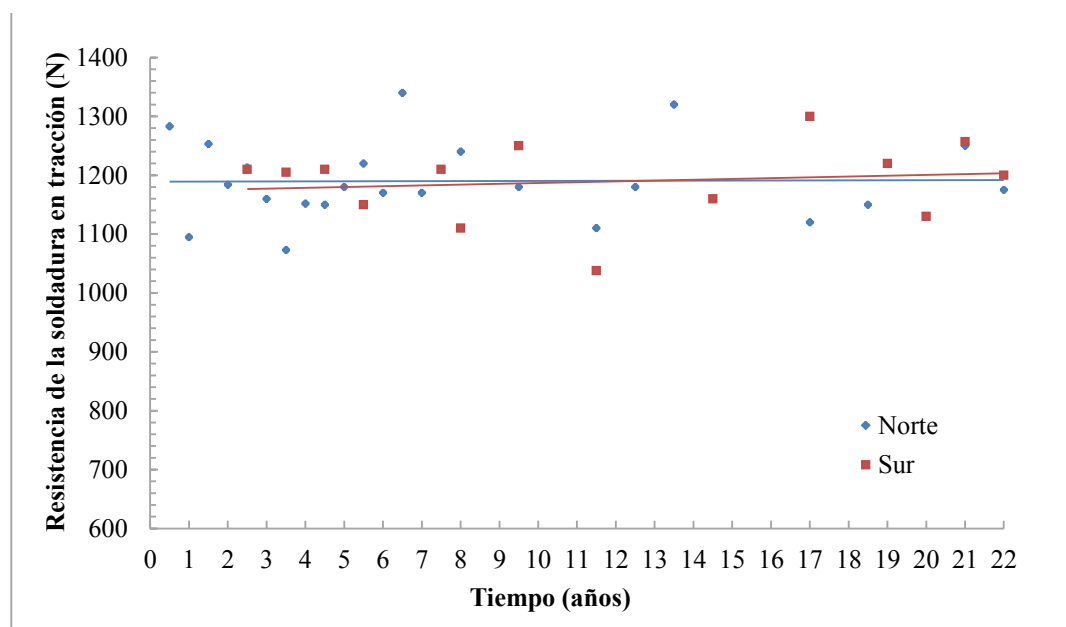


Figura VII-27. Evolución de la resistencia de la soldadura por tracción en la GMB de PEAD.

Los valores de la resistencia de la soldadura por el método de tracción de las muestras del talud norte a diferentes profundidades se encuentran representados en la Figura VII-28.

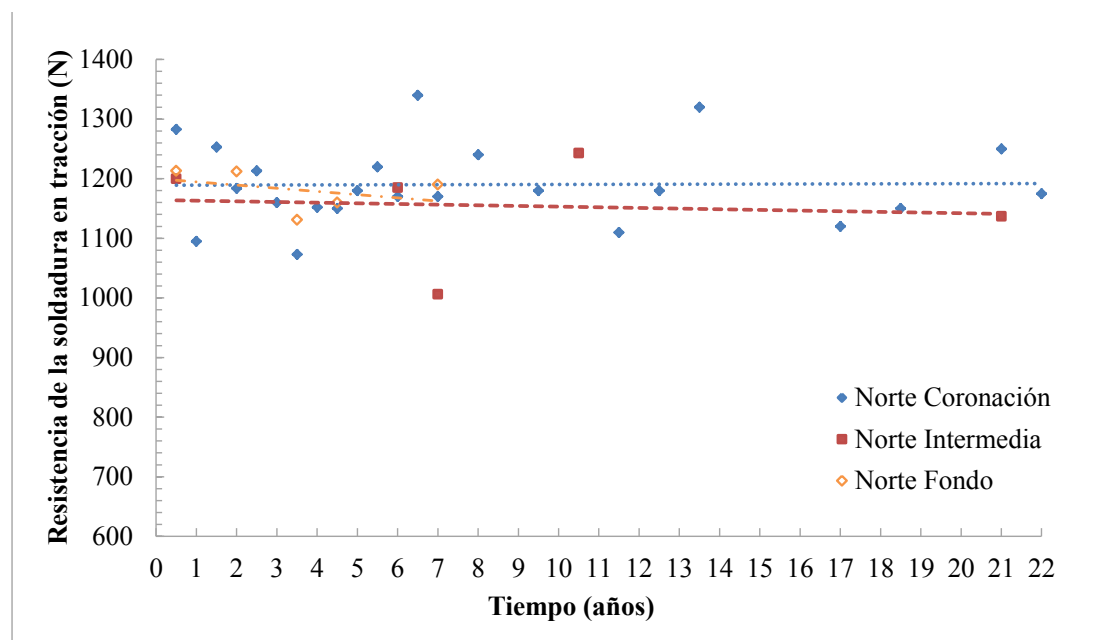


Figura VII-28. Evolución de la resistencia de la soldadura por tracción en la GMB de PEAD.

Los valores de la resistencia de la soldadura por el método de pelado son representados en la Figura VII-29. Únicamente existen resultados del talud norte coronación. Los valores obtenidos muestran una tendencia constante a lo largo del tiempo.

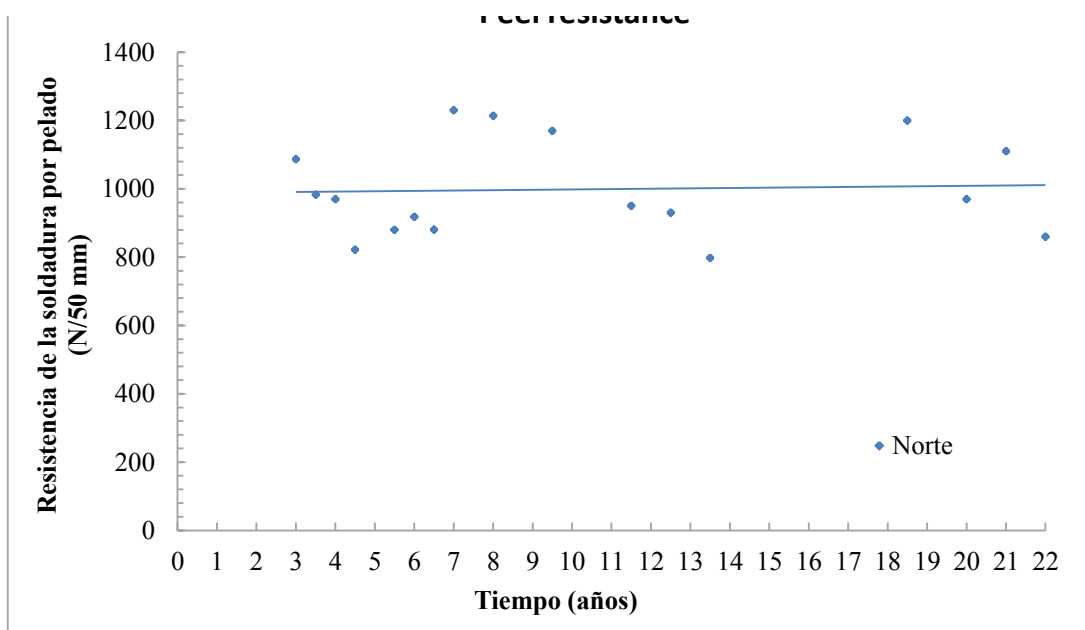


Figura VII-29. Evolución de la resistencia de la soldadura por pelado en la GMB de PEAD.

3.1.9. Ensayo de flujo

Las medidas obtenidas en el ensayo de flujo en la GMB de PEAD del embalse de San Isidro fueron en el flujo superior de $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$ y en el flujo inferior de $9.3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$. La GMB de San Isidro a los 22 años de exposición ha superado los requerimientos establecidos para las GMBs nuevas en Francia, lo cual quiere decir una velocidad de flujo inferior a $10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$ (AFNOR, 2013).

3.2. CARACTERÍSTICAS MICROSCÓPICAS

Las muestras del talud norte y del talud sur coronación han sido analizadas mediante microscopía óptica de reflexión (MOR) y microscopía electrónica de barrido (MEB) con el fin de estudiar el estado superficial de la GMB. Durante los primeros años de seguimiento, las diferencias superficiales eran poco importantes, por este motivo se mostrarán microfotografías con diferencias superficiales evidentes entre ambos taludes a lo largo del tiempo.

3.2.1. Microscopía óptica de reflexión

La Figura VII-30 y Figura VII-31 presentan las microfotografías MOR a 40x y a 60x de las probetas analizadas a los 21 años en los taludes norte y sur coronación. En ambos casos se observa una superficie homogénea y uniforme con estrías de manipulación.

La Figura VII-32 muestra una buena dispersión del negro de carbono en la GMB de PEAD, sin puntos de acumulación.

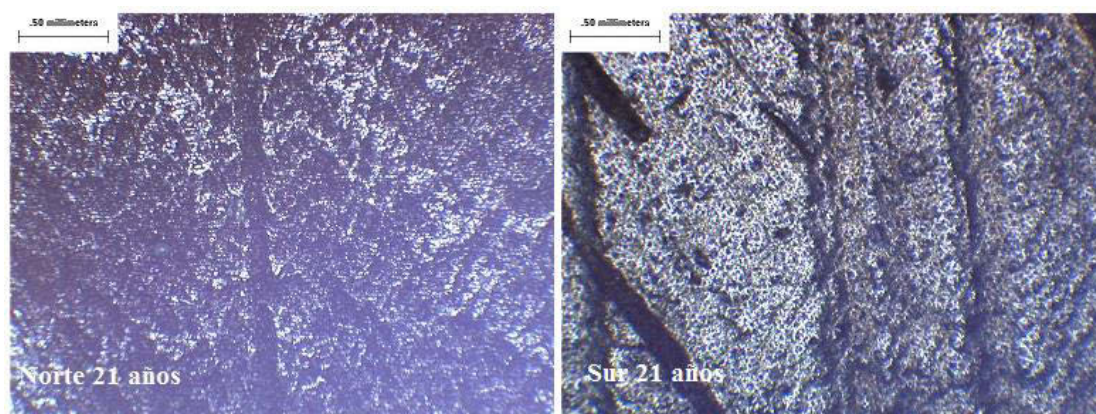


Figura VII-30. Microfotografías MOR a 40x del talud norte y sur coronación por la cara externa.

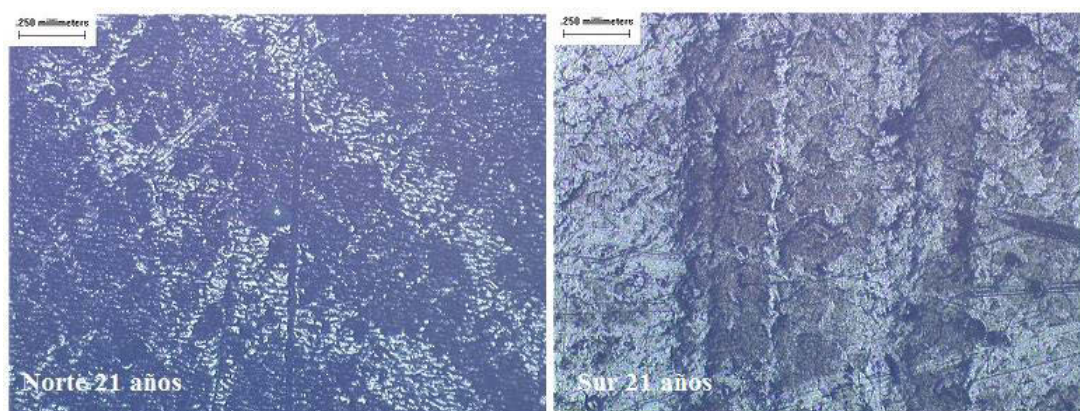


Figura VII-31. Microfotografías MOR a 60x del talud norte y sur coronación por la cara externa.

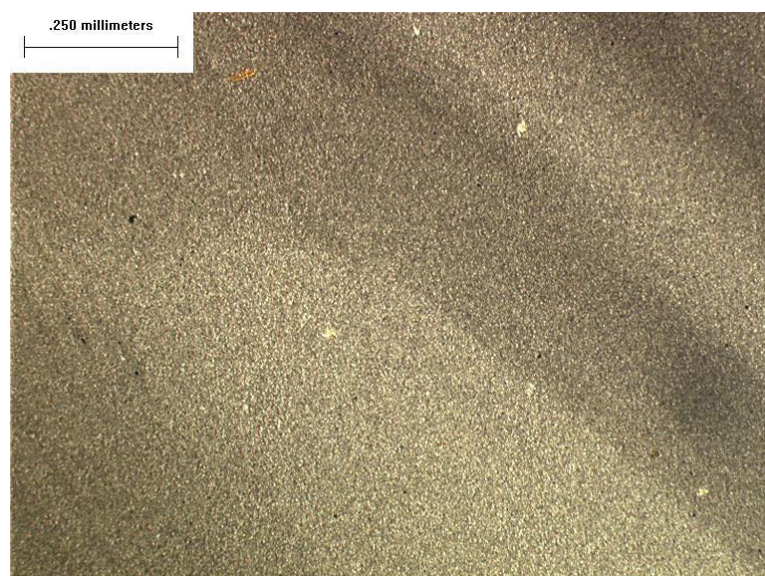


Figura VII-32. Dispersión de negro de carbono en la GMB de PEAD.

3.2.2. Microscopía electrónica de barrido

La Figura VII-33 presenta la evolución superficial de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro con microfotografías MEB a 90x de las probetas analizadas a los 12, 14 y 21 años. El deterioro superficial es destacable, con la aparición microgrietas a lo largo del tiempo, mucho más abundantes en el talud norte coronación que en el talud sur coronación. La Figura VII-34 muestra las probetas extraídas a los 21 años de la GMB de PEAD de la zona norte coronación por la cara expuesta o externa y por la cara no expuesta o interna. En ellas se puede observar el mayor deterioro de la externa de la probeta del talud norte coronación.

La Figura VII-35 presenta los análisis realizados por MEB a 900x a las probetas de la GMB de San Isidro a los 12, 14 y 21 años. En esta Figura VII-35, se puede observar detalladamente la evolución de las microgrietas a lo largo del tiempo. La Figura VII-36 y la Figura VII-37 muestran las probetas de la GMB de PEAD a los 21 años de las zonas intermedias norte y sur del embalse de San Isidro. Ambas figuras muestran la abundancia de microalgas o diatomeas. En la Figura VII-37, se presentan las microfotografías obtenidas a 900x por MEB, donde se pueden observar con mayor nitidez la existencia de microgrietas en GMB.

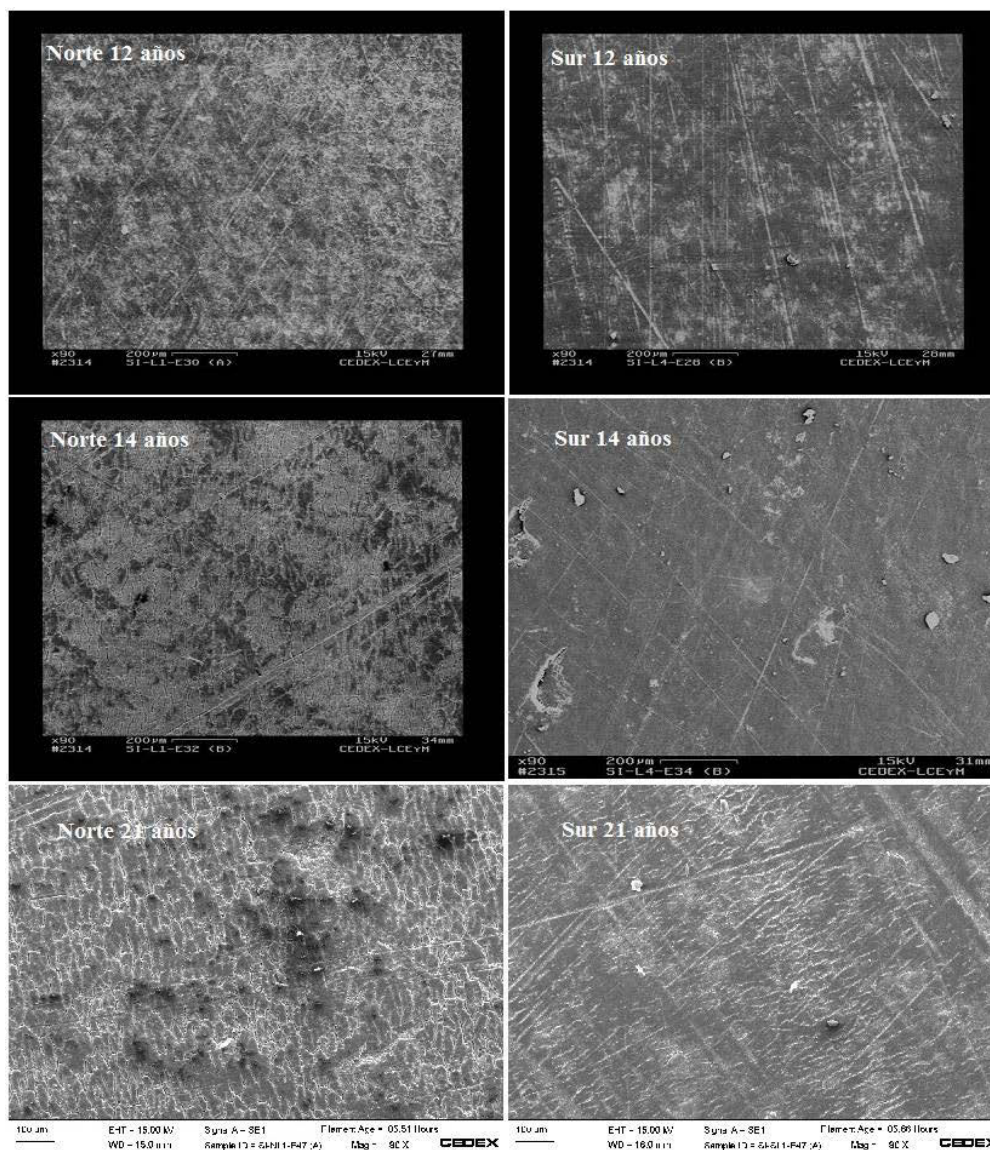


Figura VII-33. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur coronación por la cara externa.

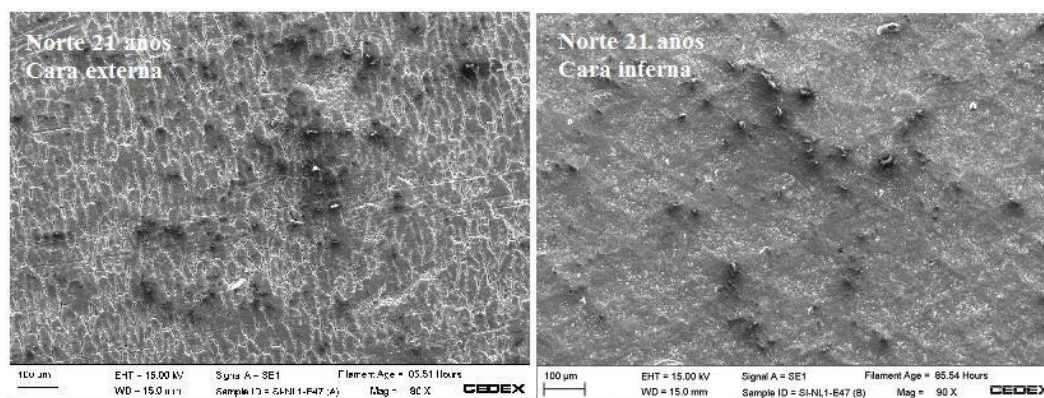


Figura VII-34. Microfotografías MEB a 90x del talud norte coronación a los 21 años por ambas caras.

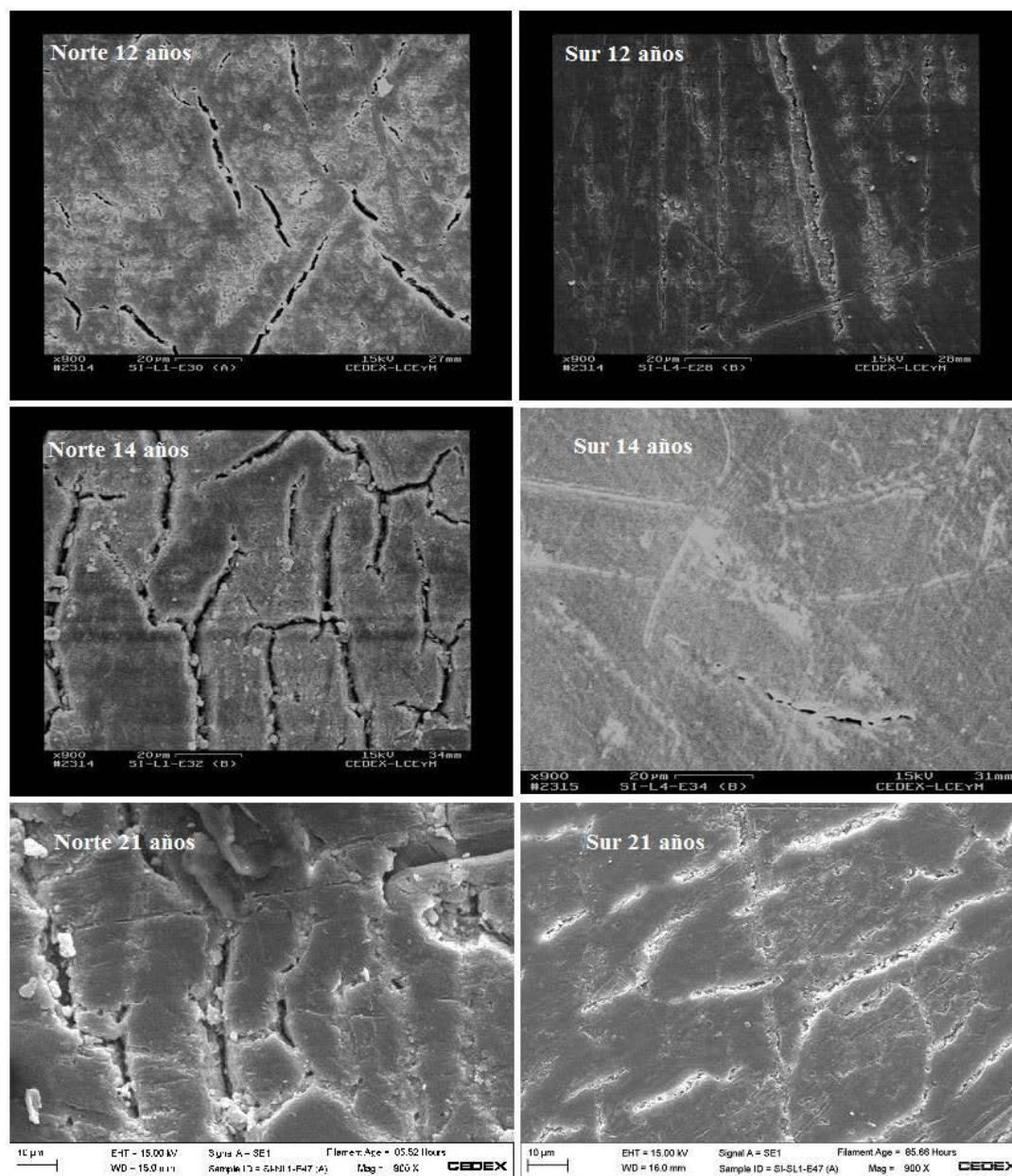


Figura VII-35. Microfotografías MEB a 900x del talud norte y sur coronación por la cara externa.

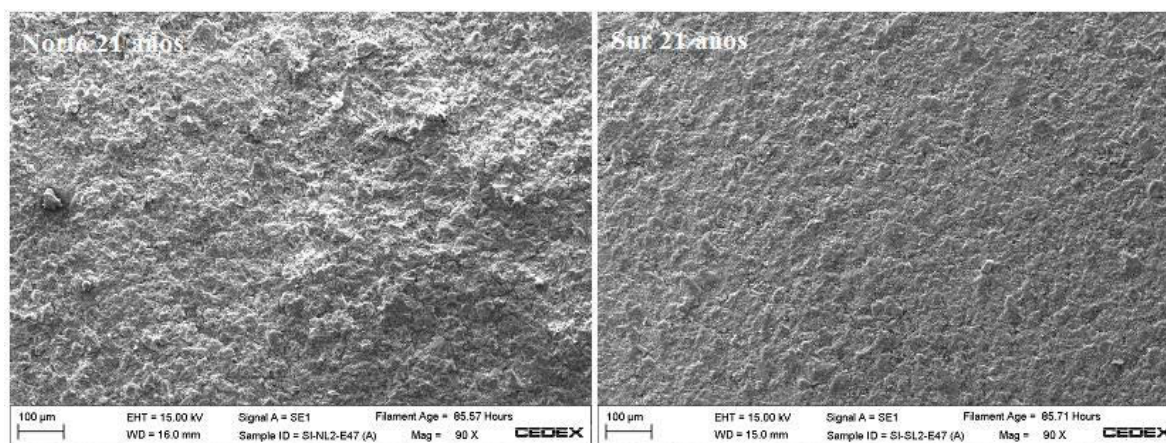


Figura VII-36. Microfotografías MEB a 90x del talud norte y sur de la zona intermedia del embalse a los 21 años.

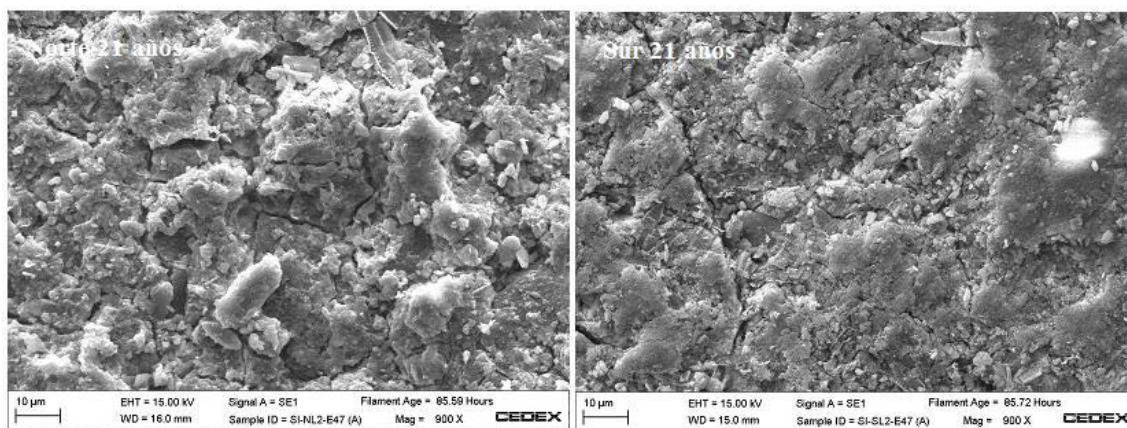


Figura VII-37. Microfotografías MEB a 900x del talud norte y sur de la zona intermedia del embalse a los 21 años.

3.3. CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES

3.3.1. Cristalinidad y densidad

La Figura VII-38 muestra la tasa de cristalinidad del talud norte y sur coronación de la GMB de San Isidro. Se puede observar la tendencia ligeramente creciente en ambos taludes. A los 13 años, el valor medio de cristalinidad en el talud norte fue de 53.7% ascendiendo a 55.8% a los 22 años. En el talud sur, el valor medio de cristalinidad a los 14 años fue de 52.4% y a los 22 años de 53.3%. Además, se puede observar como los valores de la tasa de cristalinidad en el talud norte fueron más elevados que los obtenidos en el talud sur.

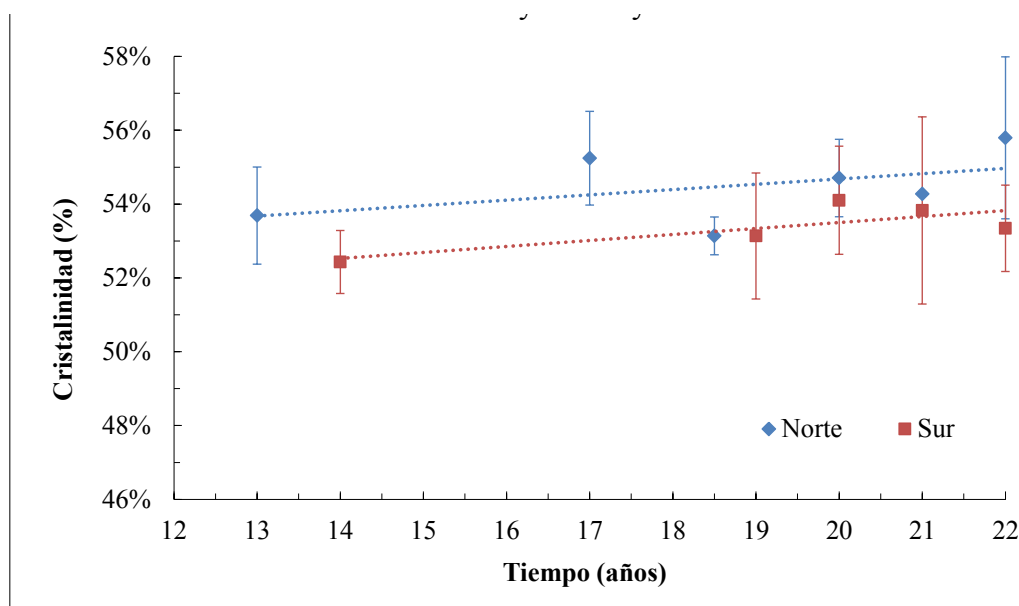


Figura VII-38. Evolución de la tasa de cristalinidad en la GMB de PEAD del embalse de San Isidro en el talud norte y sur coronación.

Los valores de cristalinidad en las muestras situadas bajo la berma superior a los 21 años han sido analizados y comparados con los valores obtenidos en coronación en la misma fecha. La Tabla VII-3 muestra unos valores de cristalinidad ligeramente superiores en la zona de coronación con respecto a la zona intermitente en contacto con el agua o zona intermedia.

Tabla VII-3. Tasa de cristalinidad a los 21 años zonas norte y sur, en coronación y bajo berma.

Tiempo (Años)	Zona	Ubicación	Tasa de cristalinidad (%)
21	Norte	Coronación	54.28
21	Norte	Intermedia	53.10
21	Sur	Coronación	53.83
21	Sur	Intermedia	53.21

La Figura VII-39 muestra la densidad del talud norte y sur coronación de la GMB de San Isidro. Se puede observar la tendencia creciente en ambos taludes. A los 13 años, el valor medio de densidad en el talud norte fue 0.949 g/cm^3 ascendiendo a 0.953 g/cm^3 a los 22 años. En el talud sur, el valor medio de densidad a los 14 años fue 0.948 g/cm^3 y a los 22 años de 0.952 g/cm^3 . Además, se puede observar cómo los valores de densidad del talud norte fueron más elevados que los obtenidos en el talud sur.

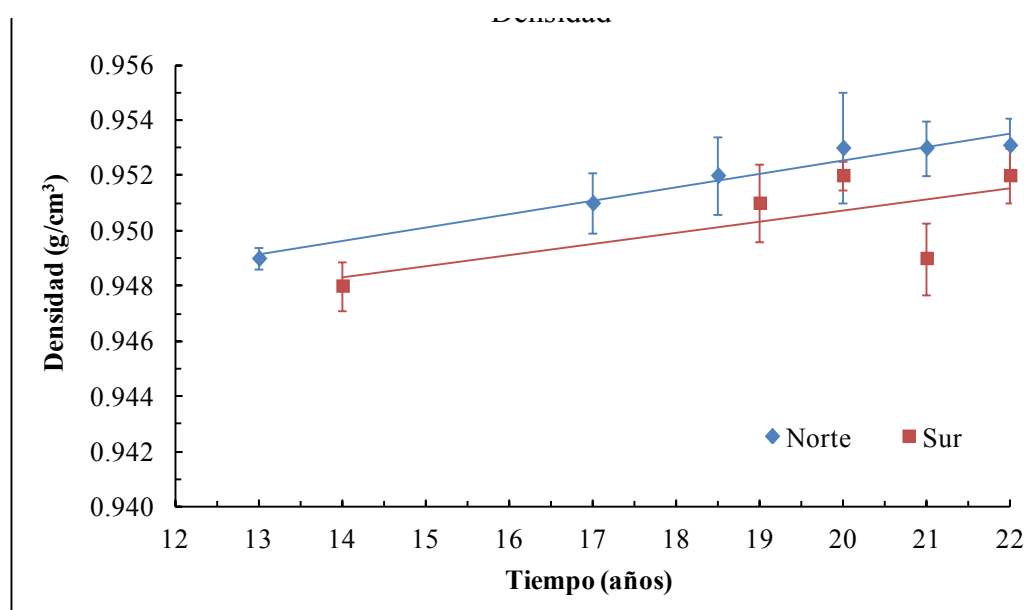


Figura VII-39. Evolución de la densidad en la GMB de PEAD del embalse de San Isidro en el talud norte y sur coronación.

Los valores de densidad en las muestras analizadas en la zona intermedia o bajo la berma superior a los 21 años, han sido analizados y comparados con los valores obtenidos en la zona de coronación. La Tabla VII-4 muestra unos valores de densidad ligeramente superiores en la zona de coronación con respecto a la zona intermedia. En el talud sur, los valores fueron más próximos, siendo los valores de densidad en la zona intermedia ligeramente superiores.

3.3.2. Índice de fluidez

El ensayo de determinación del índice de fluidez de la GMB de San Isidro, no se pudo determinar en todas las muestras, debido a la escasez de material extraído en las inspecciones de seguimiento.

Tabla VII-4. Densidad de la GMB de PEAD a los 21 años en las zonas norte y sur, en coronación y bajo berma.

Tiempo (Años)	Zona	Ubicación	Densidad (g/cm ³)
21	Norte	Coronación	0.953
21	Norte	Bajo Berma	0.950
21	Sur	Coronación	0.949
21	Sur	Bajo Berma	0.950

La Figura VII-40 muestra la evolución en el tiempo del índice de fluidez en las muestras del talud norte y sur coronación. La tendencia del índice de fluidez fue similar en ambos taludes, los valores disminuyen en un principio y posteriormente, los valores permanecen prácticamente constantes a lo largo del tiempo.

Los valores del índice de fluidez en el talud norte decrecen de forma muy importante entre el año 13 y el 14 de exposición de la GMB, para luego permanecer más o menos constantes a lo largo del tiempo. Los valores de índice de fluidez siempre fueron inferiores en el talud norte con respecto al talud sur coronación.

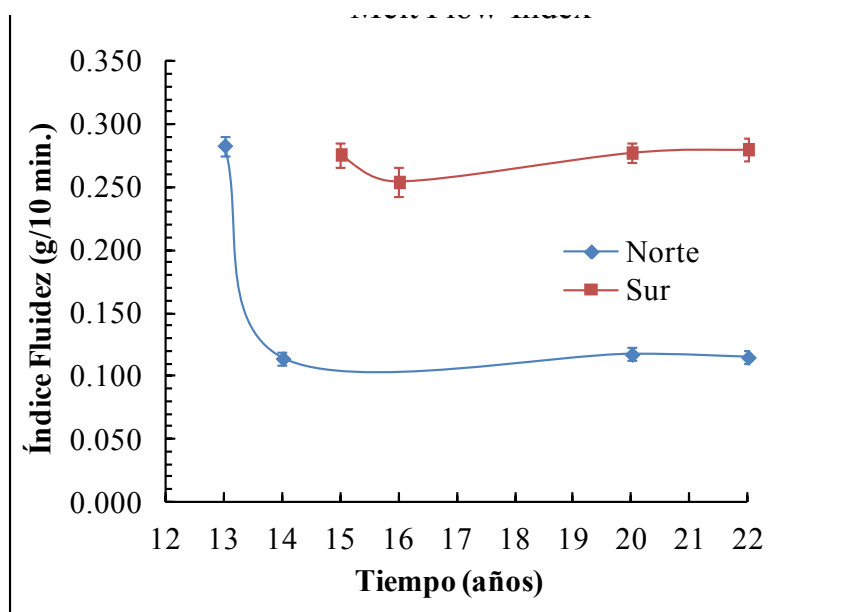


Figura VII-40. Evolución del índice de fluidez en el talud norte y sur coronación.

3.4. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN

Las muestras de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro de la zona norte y de la zona sur fueron analizadas para intentar determinar la composición de la misma, puesto que la composición original era desconocida. En primer lugar, se utilizó la técnica de microanálisis por rayos-X para el estudio de las muestras de la zona norte y sur (zona de coronación e intermedia) a los 21 años de exposición, con objeto de identificar elementos químicos relacionados con compuestos de la GMB. También se utilizó esta técnica para la determinar la posible existencia de un biofilm superficial.

Posteriormente, las muestras de la GMB fueron analizadas mediante análisis térmico con el fin de caracterizar los compuestos de la misma, así como el comportamiento y estabilidad térmica del material. Por último, el análisis de los aditivos se completó mediante la realización de una extracción con un disolvente orgánico a las muestras obtenidas a los 19 y 22 años de exposición, con la intención de identificar, cuantificar y/o determinar su composición y la posible degradación de los mismos.

3.4.1. Análisis de elementos químicos

Los resultados obtenidos por la técnica de microanálisis por rayos-X son presentados en el gráfico de la Figura VII-41, tanto del talud norte como del sur a los 21 años de exposición de la GMB. Además, también se analizó la GMB en la zona del embalse situada bajo la berma, es decir, en la zona intermedia de las zonas norte y sur.

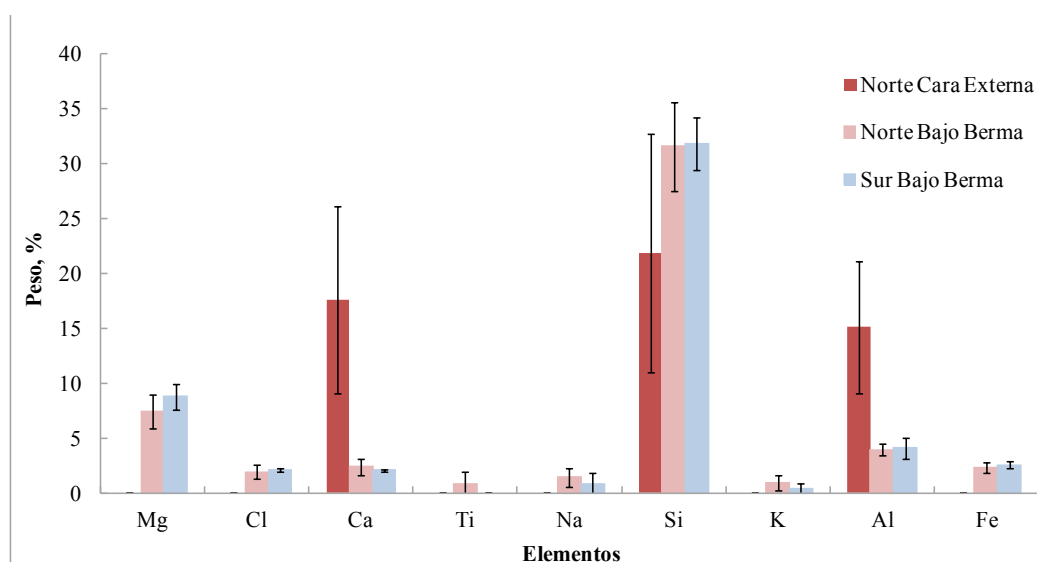


Figura VII-41. Elementos presentes en las probetas analizadas de las muestras talud norte y sur por microanálisis por rayos-X a los 21 años

En primer lugar, en la cara interna de la GMB así como en la zona sur de coronación únicamente se detectaron los elementos oro (Au) y paladio (Pd), procedentes de la metalización de la muestra para poder realizar el microanálisis. Por este motivo, casi todos los elementos que

aparecen en la Figura VII-41 se corresponden con elementos externos a la GMB y que no forman parte de su formulación ya que, de lo contrario, deberían aparecer por ambas caras de la misma.

El único elemento que podría pertenecer a la formulación de la GMB es el titanio (Ti), que aparece en la Figura VII-41 únicamente identificado en la zona norte intermedia o bajo berma. Este elemento, suele asociarse con un aditivo absorbente de luz UV utilizado normalmente en la formulación de las GMBs, el dióxido de titanio (TiO_2).

En la Figura VII-41, se ha detectado calcio (Ca), silicio (Si) y aluminio (Al). Estos tres elementos podrían pertenecer a depósitos de arcilla procedente de las tierras adyacentes al vaso del embalse. La gran cantidad de elementos químicos en la zona bajo berma, tanto en el talud norte como en el talud sur, podría ser debida a la presencia de un biofilm superficial formado sobre la GMB de PEAD. Esta hipótesis es altamente probable, ya que también se han observado depósitos de frústulas de microalgas caracterizadas como diatomeas. Estas frústulas son la pared celular dura y porosa de la diatomea y que está formada, prácticamente en su totalidad, por sílice. Realizado el microanálisis por rayos-X en el punto 1 de la Figura VII-42, se identificó como 100% silicio (Si), componente principal de la frústula de la microalga.

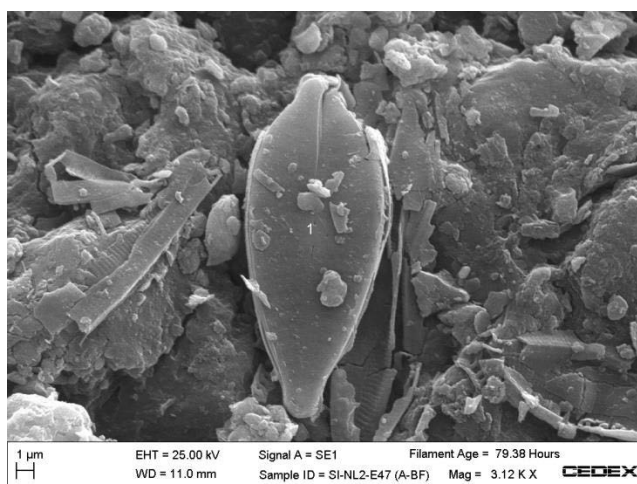


Figura VII-42. Frústula de sílice de diatomea presente en la GMB de PEAD del embalse de San Isidro de probeta del talud norte bajo berma a los 21 años.

3.4.2. Análisis de la composición

Las técnicas de análisis térmico se utilizaron con el fin de identificar y/o cuantificar los compuestos que forman parte de la formulación de la GMB, así como para evaluar el comportamiento y estabilidad térmica del material. Las técnicas utilizadas fueron: el análisis termogravimétrico (TG), el análisis termogravimétrico diferencial (DTG) y el análisis térmico diferencial (ATD).

Las curvas termogravimétricas (TG) de las probetas procedentes de las muestras extraídas a los 13, 20 y 22 años de la zona norte de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro, se encuentran representadas en la Figura VII-43.

La primera parte de la curva TG se corresponde con la pérdida de masa del polímero cuando se aumenta la temperatura de análisis en una atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, mediante la introducción de la atmósfera oxidante de aire sintético a 600 °C, se puede obtener el porcentaje en pérdida de masa (por oxidación) del negro de carbono.

El análisis cuantitativo de productos de la Figura VII-43, se encuentra recogido en la Tabla VII-5. La Tabla VII-5 muestra la información de la formulación de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro mediante la pérdida de masa expresada en %. De esta forma, la formulación de la GMB de PEAD se correspondía aproximadamente con: 96% de polímero (PE), 2.55 % de negro de carbono y 1.45% (hasta llegar al 100%) de AO y/o otros aditivos.

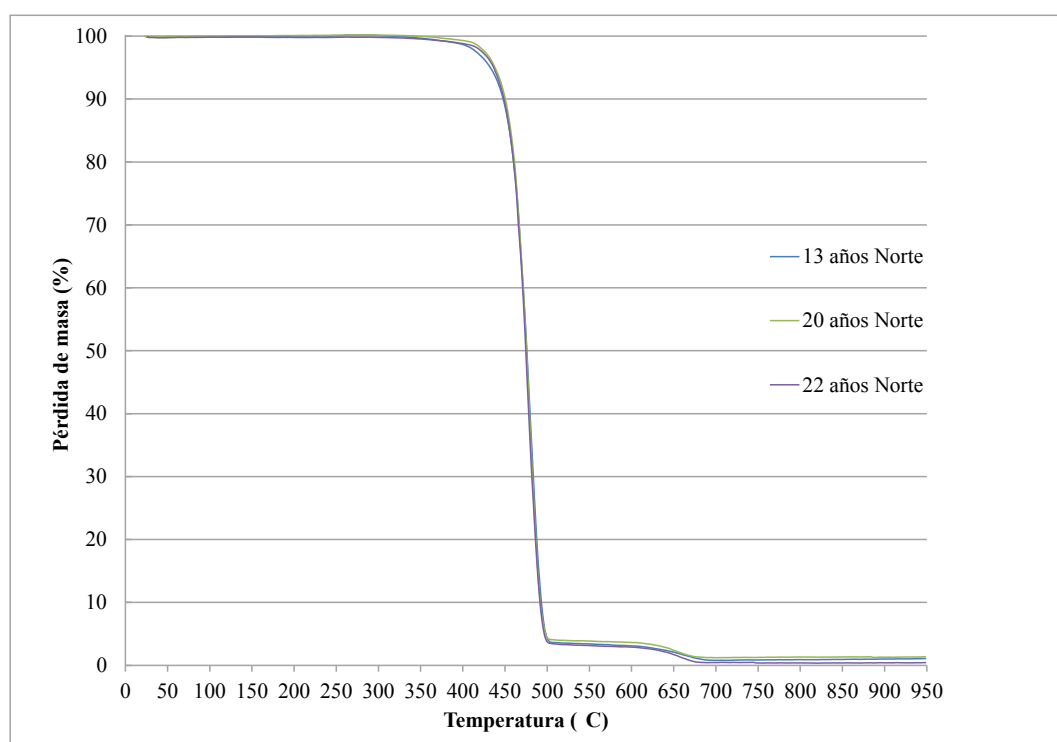


Figura VII-43. TG de las probetas de PEAD de la zona norte coronación.

Tabla VII-5. Análisis cuantitativo de productos de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro.

Tiempo (Años)	Zona	Polímero (%)	Negro de Carbono (%)	Residuo (%)
13	Norte	95.99	2.47	0.23
20	Norte	95.84	2.53	0.10
22	Norte	96.27	2.64	0.04

La estabilidad térmica de la GMB de PEAD a lo largo del tiempo puede evaluarse mediante la temperatura a la cual la pérdida de masa en el análisis TG es del 50%, conocida como T_{50} . Los resultados representados en la Tabla VII-6 mostraron que la T_{50} de las muestras de la zona norte tendía a disminuir ligeramente a lo largo del tiempo. Se produjo un descenso de un valor de 475.8 °C a un valor de 474.65 °C, después de casi 10 años más de instalación.

En la Figura VII-44 se pueden observar las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG) donde se observa la temperatura a la cual la pérdida de masa es máxima conocida como $T_{MÁX}$. Dicha $T_{MÁX}$ de degradación de la GMB se encuentra en la Tabla VII-6 y parece que esta temperatura tiende a disminuir a lo largo del tiempo (de casi 481 °C a 476 °C en casi 10 años).

En la Figura VII-45 se representan las curvas de análisis térmico diferencial (ATD) donde se puede observar la temperatura de fusión del polietileno con el primer pico exotérmico, la degradación del polímero en el segundo pico exotérmico y la oxidación del negro de carbono en el último pico endotérmico. Los datos de temperatura de fusión y de degradación de la GMB de PEAD se encuentran recogidos en la Tabla VII-7.

Tabla VII-6. Temperaturas T_{50} y $T_{MÁX}$ de las muestras del talud norte a los 13, 20 y 22 años.

Tiempo (Años)	Zona	$T_{MÁX}$ (°C)	T_{50} (°C)
13	Norte	480.83	475.83
20	Norte	480.17	475.18
22	Norte	476.05	474.65

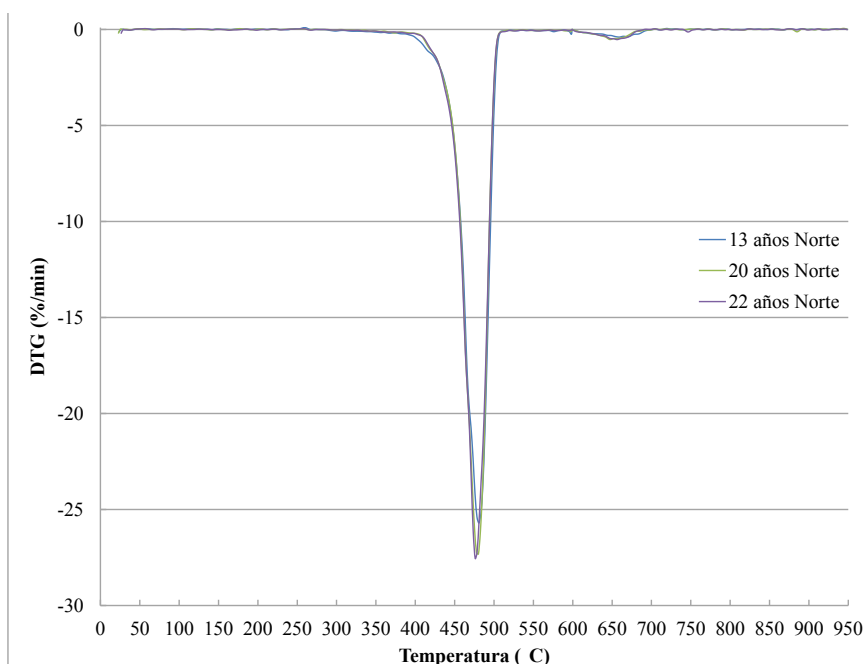


Figura VII-44. DTG de las probetas de PEAD de la zona norte coronación.

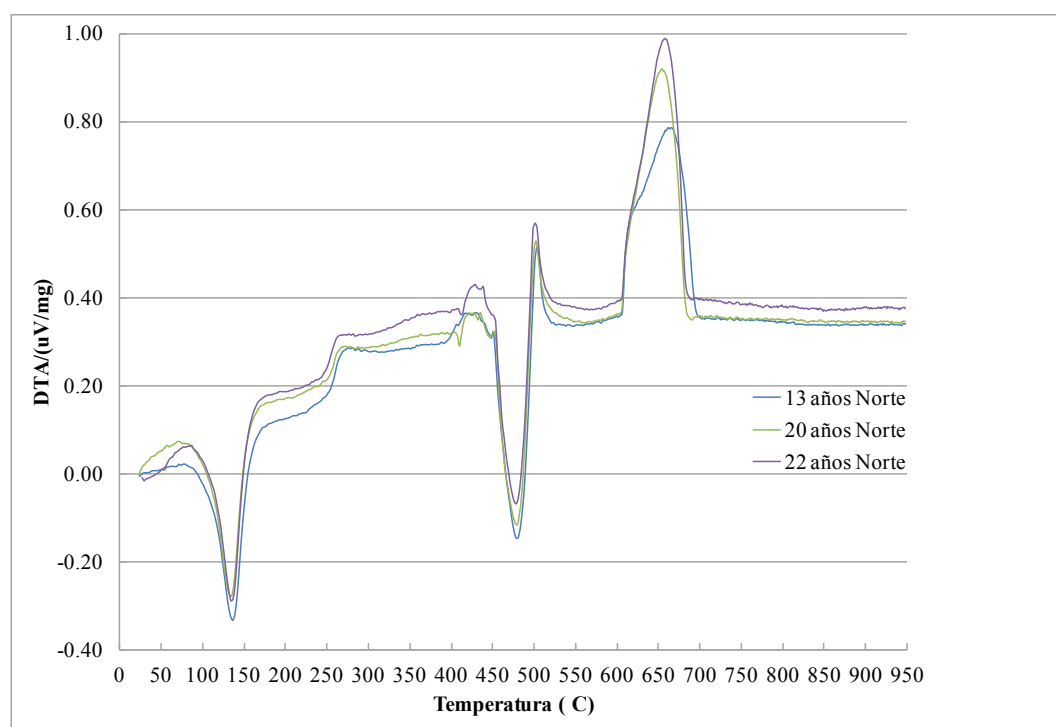


Figura VII-45. ATD de las probetas de PEAD de la zona norte coronación.

En la Tabla VII-7 se observa cómo la temperatura de fusión permanece más o menos constante entre 148-145 °C y cómo la temperatura de degradación del polímero desciende de 485 °C a 478 °C en casi 10 años, por lo que las técnicas de DTG y ATD han mostrado resultados similares.

Tabla VII-7. Temperaturas $T_{\text{FUSIÓN}}$ y $T_{\text{DEGRADACIÓN}}$ de las muestras del talud norte a los 13, 20 y 22 años.

Tiempo (Años)	Zona	$T_{\text{FUSIÓN}}$ (°C)	$T_{\text{DEGRADACIÓN}}$ (°C)
13	Norte	148.33	485.83
20	Norte	145.17	482.69
22	Norte	146.05	478.55

3.4.3. Antioxidantes

El tiempo de inducción a la oxidación (TIO) nos permite determinar si los AO continúan en la formulación de la GMB, ya que el consumo de los AO es el primer paso en la degradación de las GMBs de PEAD (Etapa I). En este trabajo, se determinó el TIO utilizando el método estándar a 200°C.

El valor establecido como TIO para una GMB de PEAD sin estabilizar, es decir, sin AO, es de 0.5 minutos por el método estándar a 200 °C (Hsuan and Koerner, 1998). De esta forma se considera que la GMB sigue conservando AO en su formulación si el valor de TIO es superior a 0.5 minutos

Los datos obtenidos de determinación del TIO por la técnica de DSC, se encuentran representados en la Figura VII-46. Mediante esta técnica se comprobó que existían AO en la GMB puesto que los valores eran superiores a 0.5 minutos en todos los casos. Estos datos hacen referencia a las muestras de las zonas norte y sur coronación, expuestas continuamente a la radiación solar. El valor más bajo de TIO se determinó en las probetas de la zona norte a los 21 años, con un TIO de 13.91 minutos. El valor más bajo en el talud sur, también se determinó en las probetas de las muestras extraídas a los 21 años, con un TIO de 18.26 minutos.

Únicamente pudieron ser calculados dos valores de TIO de la GMB de San Isidro bajo la berma superior, es decir, en una zona intermedia y en ocasiones cubierta por el agua, en las muestras extraídas a los 21 años obteniendo valores superiores a los que se obtuvieron en coronación (Tabla VII-8). Existe una diferencia significativa entre las muestras extraídas en la zona norte de coronación y en la zona intermedia o bajo berma, cubierta en ocasiones por el agua.

El hecho de que existan AO en los análisis efectuados a los 22 años de exposición podría indicar, en un principio, que la GMB de PEAD del embalse de San Isidro aún se encuentra en la Etapa I de degradación, la etapa de agotamiento de AO.

Los resultados obtenidos del TIO se utilizaron para predecir la vida media de los AO en la GMB de PEAD. Hay que indicar que el TIO inicial de la GMB de PEAD no pudo ser determinado puesto que no se disponía de una muestra original de la GMB. Por este motivo, se considera que las GMBs modernas siempre poseen más de 100 minutos de TIO cuando se calcula por el método estándar (Rowe et al. 2003). Para ser más restrictivos de los 100 minutos mínimos exigibles en la norma UNE 104427 (AENOR 2010), se hará una primera suposición de que la GMB inicial tenía 140 minutos de OIT en el momento de su instalación.

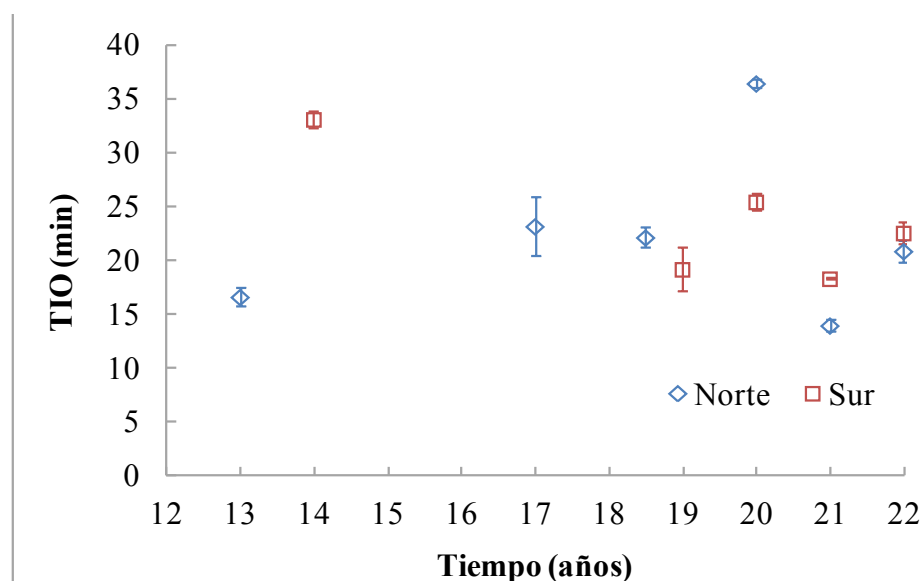


Figura VII-46. Tiempo de inducción a la oxidación de las muestras del talud norte y sur coronación.

Tabla VII-8. TIO a los 21 años zonas norte y sur, en coronación y bajo berma.

Tiempo (Años)	Zona	Ubicación	TIO (minutos)
21	Norte	Coronación	13.91
21	Norte	Intermedia	34.78
21	Sur	Coronación	18.26
21	Sur	Intermedia	20.34

Posteriormente, se calculó la vida media de los AO representando el \ln del TIO frente al tiempo en años. La línea de tendencia que siguen estos datos es lineal, por lo tanto, se corresponde la Ecuación VII-1:

Ecuación VII-1. Ecuación lineal TIO versus tiempo

$$\ln(TIO) = \ln(TIO_{t=0}) - (s)(t)$$

Siendo:

- $\ln(TIO)$, \ln tiempo de inducción a la oxidación (min.).
- s , pendiente de la recta que coincide con la velocidad de agotamiento ($1/\text{años} = \text{años}^{-1}$).
- t , tiempo (años).
- $TIO_{t=0}$, tiempo de inducción a la oxidación inicial (minutos).

Posteriormente, dado que los datos obtenidos en el TIO son los que se corresponden con las condiciones reales del embalse, no es necesario extrapolar mediante la ecuación de Arrhenius para la obtención de velocidades de agotamiento a unas condiciones dadas, sino que la “ s ” de la Ecuación VII-1, nos proporcionará directamente la velocidad de agotamiento de los AO. Por lo tanto, la “ s ” correspondiente a la velocidad de agotamiento de AO puede obtenerse de la Figura VII-47, siendo para el talud norte $s = 0.0988 \text{ años}^{-1}$ y para el talud sur $s = 0.0931 \text{ años}^{-1}$.

Teniendo en cuenta que una GMB sin AO tendrá un $TIO = 0.5 \text{ min}$, puede obtenerse mediante la Ecuación VII-2, el tiempo de agotamiento de los AO del talud norte:

Ecuación VII-2. Tiempo de agotamiento de los AO talud norte.

$$\ln(0.5 \text{ min}) = \ln(140 \text{ min}) - (0.0988 \text{ años}^{-1})(t)$$

Despejando “ t ” se obtiene un tiempo de agotamiento de los AO en la GMB ubicada en el talud norte de 57 años.

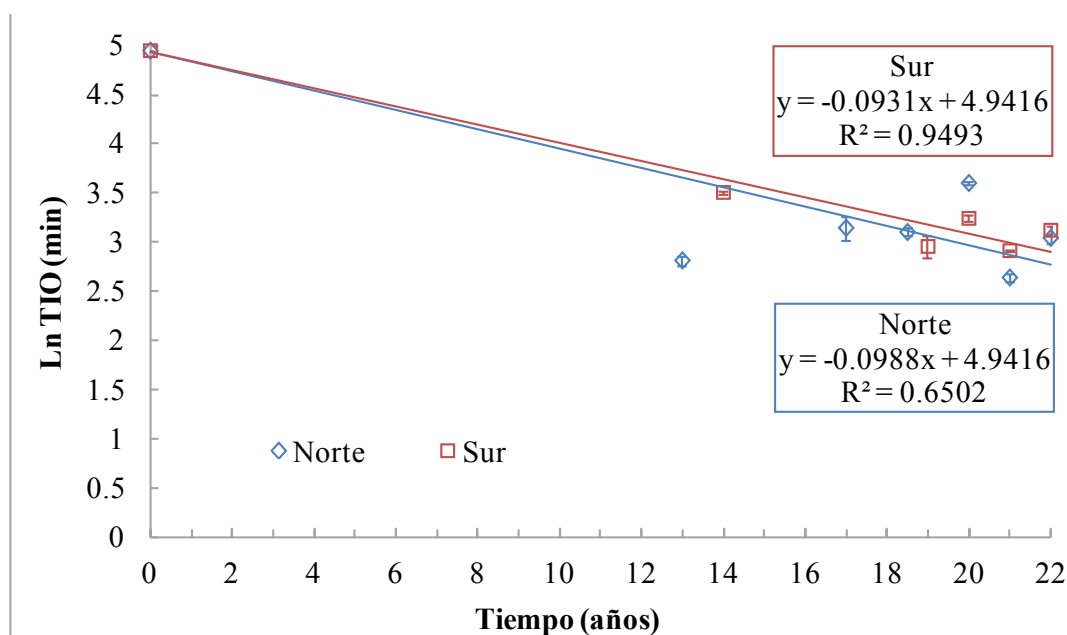


Figura VII-47. Predicción del agotamiento de los AO de las muestras del talud norte y sur coronación.

El tiempo de agotamiento de AO del talud sur, vendrá determinado por el cálculo de “t” en la Ecuación VII-3:

Ecuación VII-3. Tiempo de agotamiento de los AO talud sur.

$$\ln(0.5 \text{ min}) = \ln(140 \text{ min}) - (0.0931 \text{ años}^{-1})(t)$$

El tiempo de agotamiento de los AO en el talud sur es de 60.5 años.

Por lo tanto, la vida media de los AO es ligeramente superior en el talud sur que en el talud norte.

Dado que el requerimiento mínimo de TIO para las GMBs vírgenes es 100 minutos se han hecho los cálculos anteriores para este valor, obteniendo una velocidad de agotamiento de AO de $s = 0.0812 \text{ años}^{-1}$ en el talud norte y de $s = 0.0759 \text{ años}^{-1}$ en el talud sur. Mediante los cálculos anteriores se obtiene una predicción de tiempo de agotamiento de AO de 69.4 años en el talud norte y 74.2 años en el talud sur.

Por lo tanto, el valor de TIO inicial es un dato muy importante ya que si la predicción se realiza con 140 minutos iniciales o con 100 minutos iniciales, existe una diferencia de 12 años en la velocidad de agotamiento de los AO de la GMB y, por lo tanto, la GMB comenzaría la Etapa II de degradación del PEAD también 12 años antes.

3.4.4. Extracción de los antioxidantes

Las extracciones con CH_2Cl_2 fueron realizadas a las muestras de 19 y 22 años del talud norte coronación de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro con el fin de extraer los AO fenólicos y los fosfitos (Figura VII-48).



Figura VII-48. Extracción en curso de una muestras de la GMB de PEAD.

El tiempo necesario para lograr la extracción de la mayor parte de los AO era desconocido. Por este motivo, y para comprobar la eficacia de la extracción, se utilizó como referencia el TIO en la muestra del talud norte coronación a los 22 años.

Tal y como puede observarse en la Figura VII-49, el TIO inicial de la GMB del talud norte coronación a los 22 años era de 20.81 minutos. Posteriormente, se realizó la extracción de los AO mediante la técnica de reflujo en continuo durante 3 días obteniendo un valor de 11.81 minutos. Considerando que una GMB sin estabilizar tiene un TIO de 0.5 minutos, este valor sólo se correspondía con un grado de extracción de la muestra inicial de 22 años de aproximadamente el 44%, se continuó la extracción sobre las mismas probetas durante 4 días más. En este caso, el valor obtenido fue 9.72 minutos, que se corresponde con un grado de extracción de algo más del 54%. Por este motivo, dado el compromiso existente entre el tiempo de extracción y eficacia de la misma, se decidió realizar una extracción partiendo de la muestra inicial de la GMB de 22 años de 7 días de duración en continuo. El valor obtenido de TIO en las probetas de la GMB tras los 7 días de extracción en continuo fue de 3.97 minutos, lo que se corresponde con un grado de extracción de aproximadamente el 83%.

La Figura VII-50 muestra el TIO inicial y tras 7 días de extracción en continuo de las muestras de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro a los 19 y a los 22 años. De forma inicial, la probeta de la GMB de 19 años (18.5 años exactamente) tenía un $\text{TIO}_{19\text{años}} = 22.09 \pm 0.92$ y la probeta de 22 años $\text{TIO}_{22\text{años}} = 20.81 \pm 0.99$. Tras realizar las extracciones, los valores fueron $\text{TIO}_{19\text{ años extracción}} = 3.22 \pm 1.93$ y $\text{TIO}_{22\text{ años extracción}} = 3.97 \pm 0.36$. Por lo tanto, se ha logrado un grado de extracción de los AO de la muestra de 19 años del 87.4% y en la muestra de 22 años del 82.9%, lo que significa que se han extraído gran parte de los AO de la GMB de PEAD.

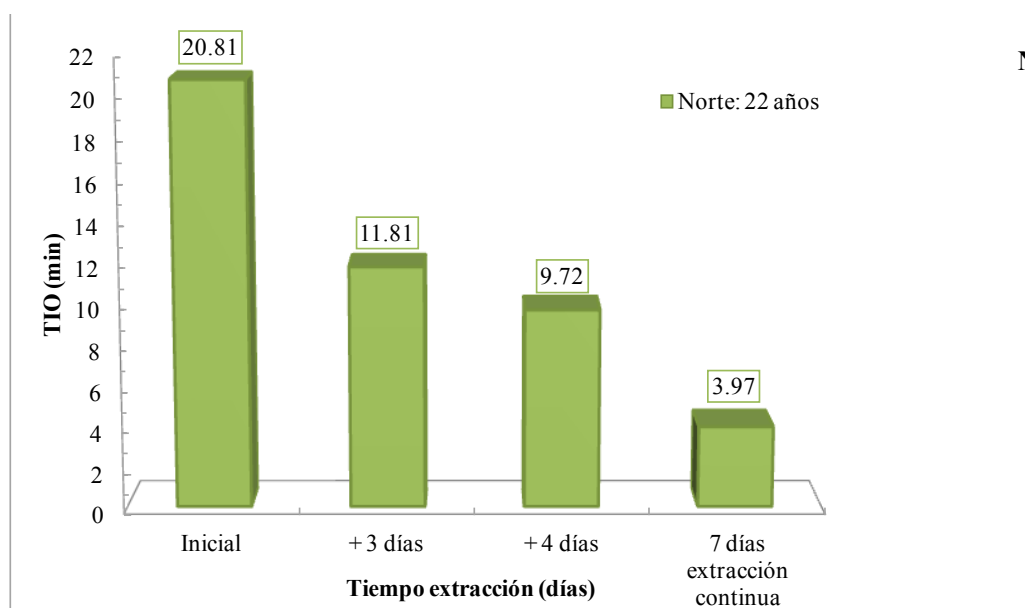


Figura VII-49. TIO en función del tiempo de extracción en la muestra del talud norte coronación a los 22 años.

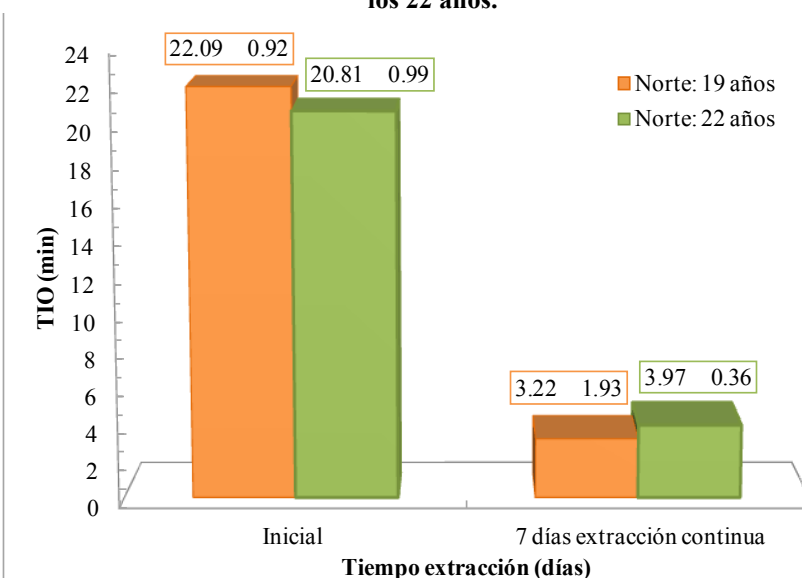


Figura VII-50. TIO inicial y tras 7 días de extracción de las muestras del talud norte coronación a los 19 y a los 22 años.

3.4.4.1. Análisis de los aditivos por espectroscopía UV-Visible

Los espectros UV obtenidos del análisis de las soluciones de extracción de las muestras del talud norte a los 19 y a los 22 años, se encuentra representados en la Figura VII-51. Estos espectros UV mostraron dos bandas de absorción características, una de las bandas entre los 288-290 nm y la otra banda con un pico bien definido a los 254 nm.

Los valores de absorbancia de la solución de extracción de la muestra de 19 años son ligeramente superiores a los de la muestra de 22 años, por lo que según la Ley de Lambert Beer (Ecuación IV-9) la concentración de los compuestos extraídos (AO) en la muestra de 19 años es ligeramente superior a la concentración de los AO de la muestra de 22 años incluso si se considerase el 100% como grado de extracción (Figura VII-52).

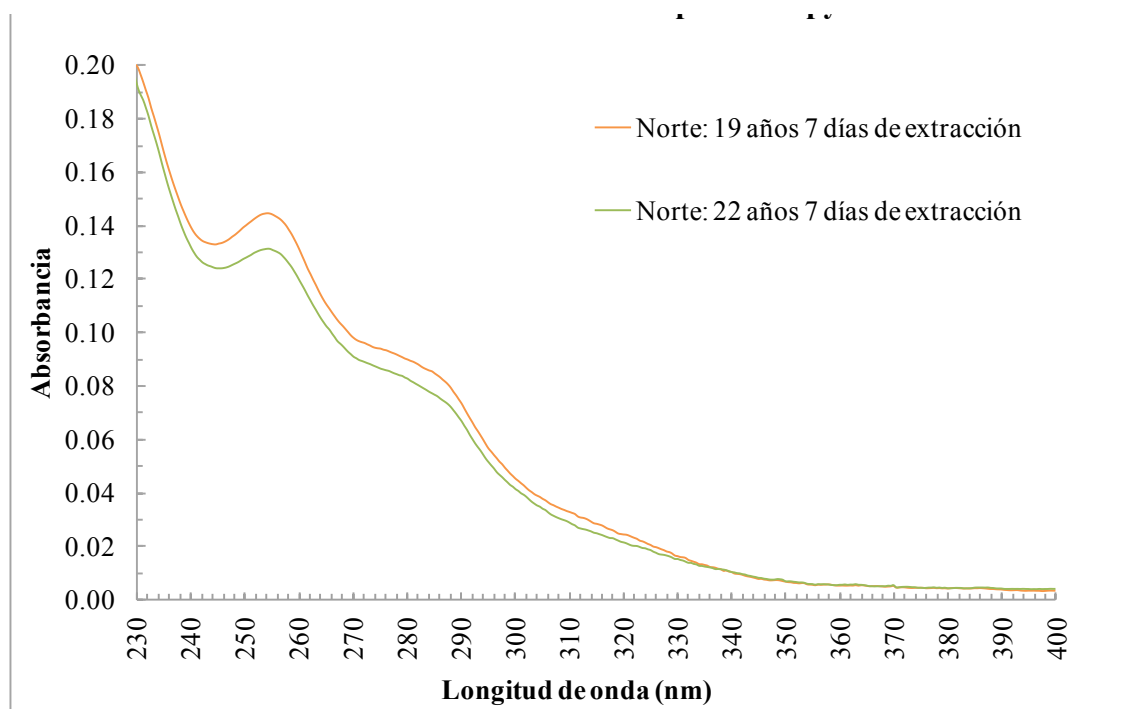


Figura VII-51. Espectro UV de las extracciones de las muestras de la zona norte a los 19 y 22 años de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro.

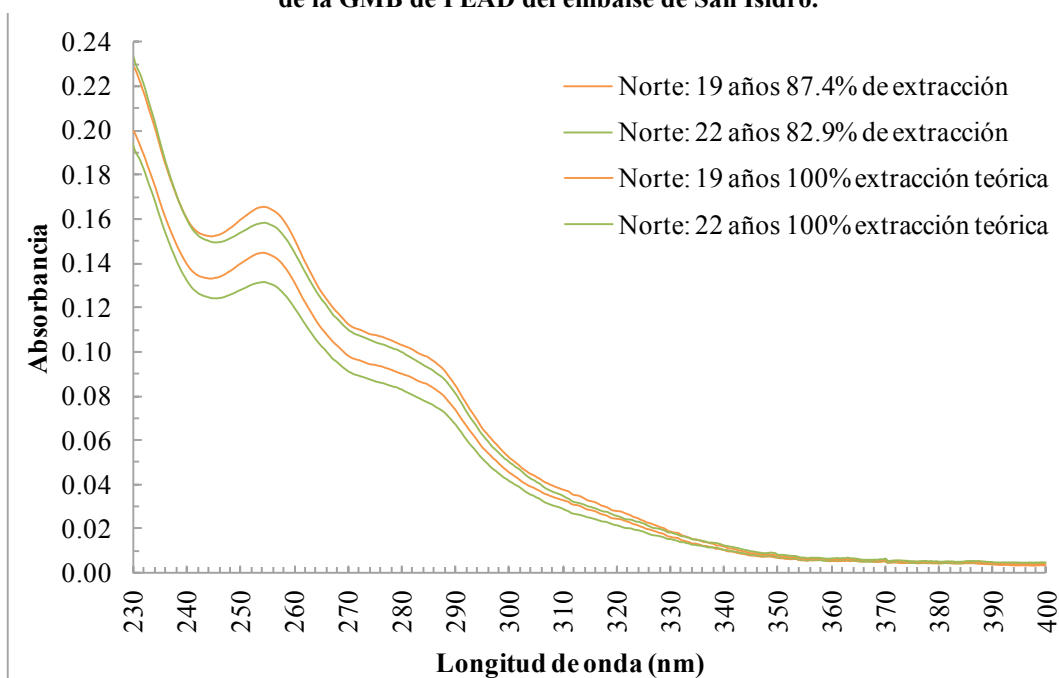


Figura VII-52. Espectro UV de las extracciones de las muestras de la zona norte a los 19 y 22 años de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro y suposición del 100% de la extracción.

3.4.4.2. Identificación de los AO

La solución de extracción fue analizada por FTIR y se encuentra representada en la Figura VII-53. El espectro infrarrojo de la solución de extracción muestra la presencia de los grupos orgánicos característicos de AO fenólicos.

Este tipo de AO fueron identificados basándose especialmente en la presencia de la banda de absorción a 1744 cm^{-1} característica del C=O de un éster, así como por la banda de absorción a 1459 cm^{-1} característica del O-H de un fenol.

El análisis de las bandas de absorción más representativas de los AO identificados como fenólicos, se encuentra en la Tabla VII-9.

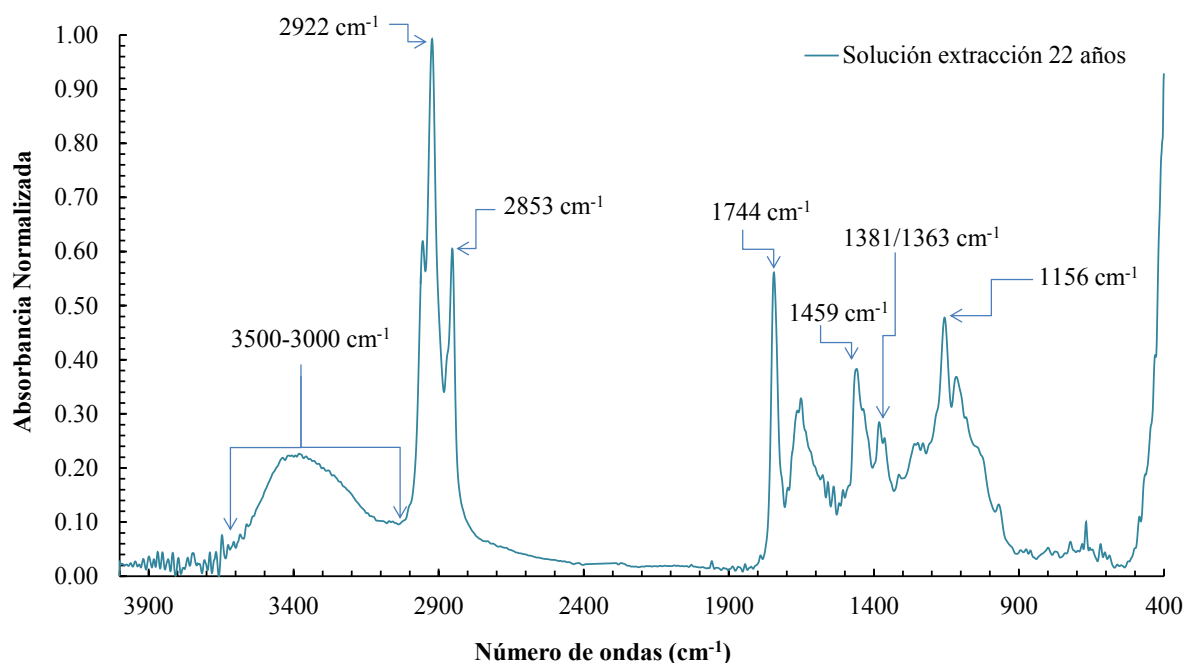


Figura VII-53. Espectro IRTF de la solución de extracción de la GMB de PEAD a los 21 años en el talud norte coronación.

Tabla VII-9. Bandas de absorción de la extracción de la muestra de 21 años de exposición.

Longitud de onda (cm^{-1})	Grupo químico
3500-3000	Banda ancha de tensión (O-H). Asociación por puente de hidrógeno intermolecular. Banda de tensión carbono-hidrógeno aromático ($=\text{C-H}$)
2922	Vibración de tensión asimétrica del metileno
2853	Vibración de tensión simétrica del metileno
1744	Vibración de tensión del C=O (éster)
1459	Vibración de flexión en el plano del O-H
1381/1363	Doblete de la deformación del C-H del grupo terbutilo $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
1156	Vibración de tensión del C-O (alcoholes terciarios)

El análisis del espectro de la Figura VII-52 así como el análisis de sus bandas características descritas en la Tabla VII-9 mostraron que el tipo de antioxidante que probablemente había sido utilizado en la formulación de la GMB de PEAD era el Irganox 1010 (Figura VII-54) u otro con una estructura química muy similar. La aparición de alcoholes terciarios podría deberse a la degradación de los grupos terbutilo, que darían lugar a la aparición del alcohol terbutílico.

La ausencia de las bandas de absorción del enlace (P-O) a 1191 cm^{-1} , del grupo P(III)-[O-Aryl]_3 a 850 cm^{-1} y de la banda de absorción a 772 cm^{-1} característica del enlace (P-O-C) del fosfito tipo Irgafos 168, así como la ausencia de la banda de absorción a 966 cm^{-1} característica del grupo oxidado del fosfito en fosfato O=P(V)-[O-Aryl]_3 , mostró que los AO que fueron extraídos de la GMB de PEAD de San Isidro no eran del tipo fosfito Irgafos 168, sino del tipo fenol Irganox.

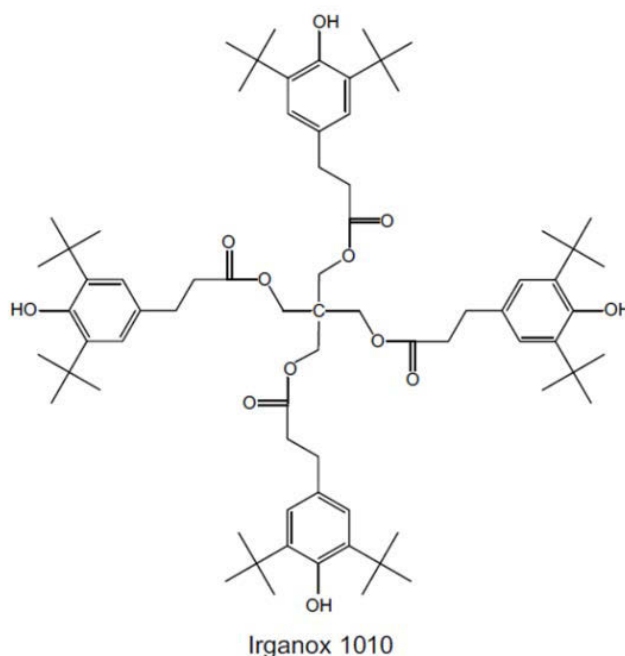


Figura VII-54. Antioxidante fenólico Irganox 1010.

3.5. DEGRADACIÓN QUÍMICA DE LA GMB DE PEAD

3.5.1. Oxidación

El motivo principal de la degradación de las GMBs de PEAD es la oxidación. Para detectar la oxidación de la GMB se utilizó la técnica de IRTF-RTA puesto que es una medida directa que se utiliza con materiales opacos.

La oxidación de la GMB se determina con la presencia de las bandas de absorción características del grupo carbonilo (C=O) en el rango entre $1650\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$. La determinación de esta banda de absorción en las GMBs de PEAD fue complicada debido a la presencia de un biofilm superficial que impedía observar con claridad las bandas características del material. Por este motivo, se tuvo que retirar una pequeña capa superficial que permitiese observar las bandas aunque su cuantificación fuese complicada.

Inicialmente, se analizaron las muestras procedentes del talud norte coronación a los 13, 17.5, 19 y 21 años de exposición. Los espectros se muestran en la Figura VII-55 y se puede observar la

absorbancia creciente de esta banda en función del tiempo de exposición de la GMB, siendo su presencia claramente observable en la muestra de 21 años.

En la determinación de la oxidación de la GMB de PEAD aparecieron dos bandas de absorción características, una a 1712 cm^{-1} y la otra a 1741 cm^{-1} . La primera banda se correspondía con el grupo carbonilo en su forma ácida y la segunda, en su forma éster.

La Figura VII-55 muestra que a los 13 años, la banda de absorción del ácido carboxílico era ligeramente superior a la banda del éster, sin embargo, con el paso del tiempo y a pesar de que crecen ambas bandas, la presencia de grupos éster durante la oxidación de la GMB se hace patente.

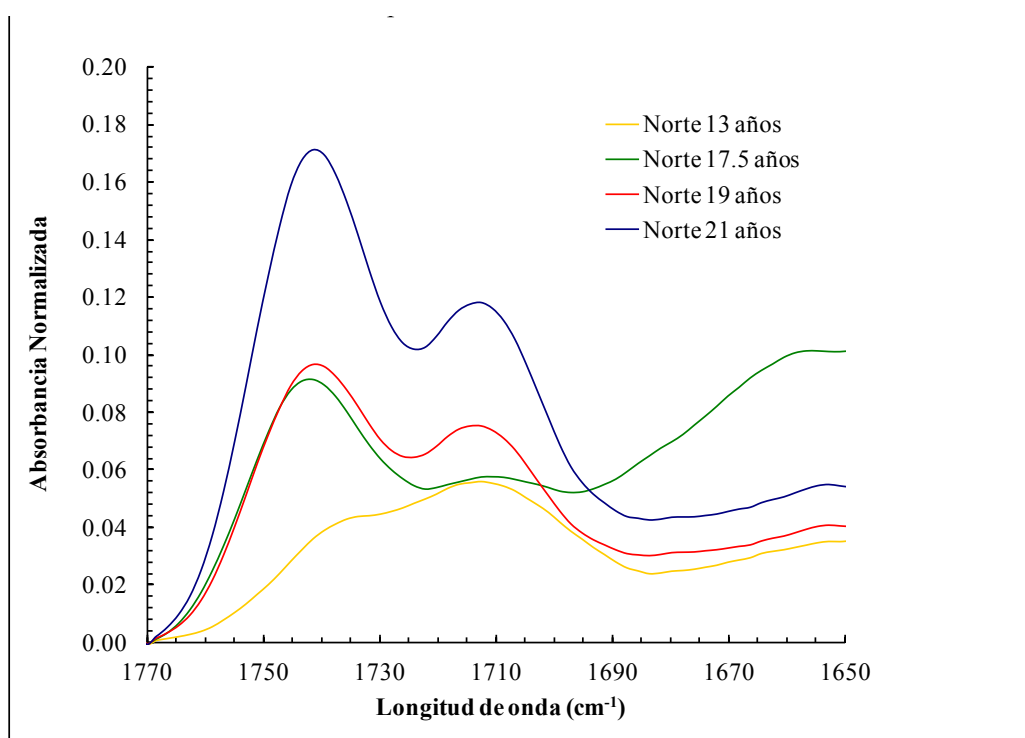


Figura VII-55. Banda de absorción normalizada del grupo carbonilo ($1650\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$) del talud norte coronación.

Posteriormente, se realizó el mismo procedimiento con las muestras del talud sur coronación a los 15, 19, 21 y 22 años (Figura VII-56). Se observa en la Figura VII-56 cómo, en un principio, la banda de absorción del grupo ácido y la banda de absorción del grupo éster presentan absorbancias más o menos similares a los 15 años. Posteriormente, se comienza a desarrollar la banda de absorción característica del grupo éster.

La determinación de la oxidación de la GMB mediante IRTF-RTA fue realizada en los taludes norte y sur por ambas caras. Sin embargo, la cara interna de la GMB no presentó oxidación en las muestras con un tiempo de exposición inferior a los 21 años. Cuando se analizó la probeta de la muestra extraída a los 21 años de exposición del talud norte coronación por ambas caras, comenzó a detectarse una pequeña oxidación en su cara interna (cara no expuesta) tal y como puede observarse en la Figura VII-57.

La Figura VII-58 muestra la evolución de la absorbancia de la forma ácida y de la forma éster de la banda del grupo carbonilo de los taludes norte y sur coronación. Se observa cómo la forma éster presenta en ambos taludes valores más altos que la forma ácida.

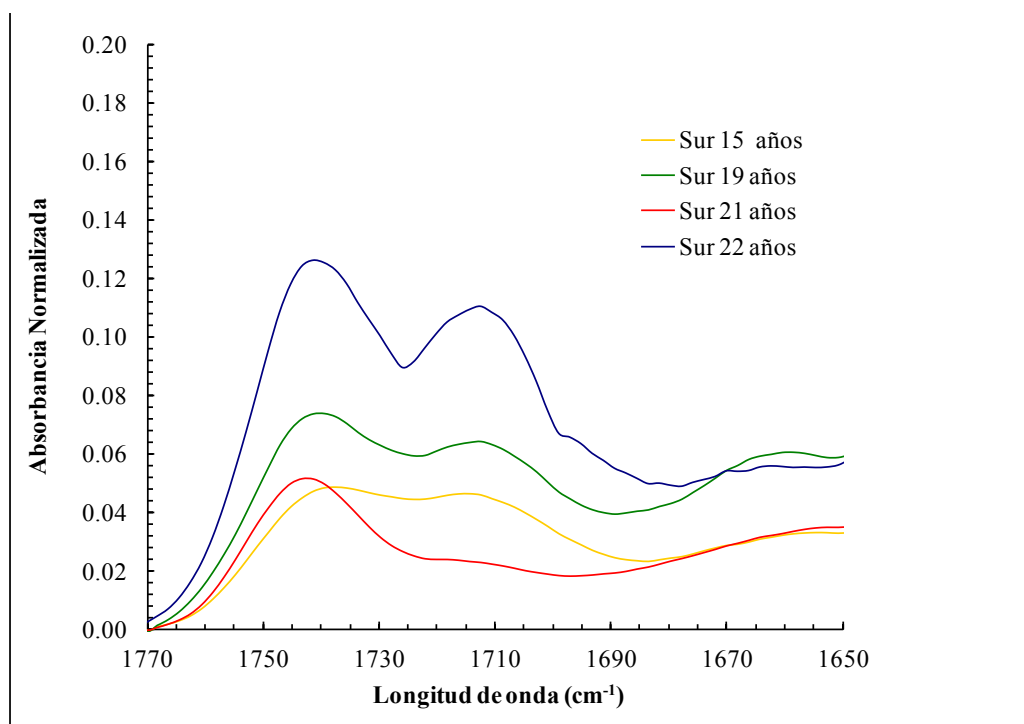


Figura VII-56. Banda de absorción normalizada del grupo carbonilo ($1650-1770\text{ cm}^{-1}$) del talud sur coronación.

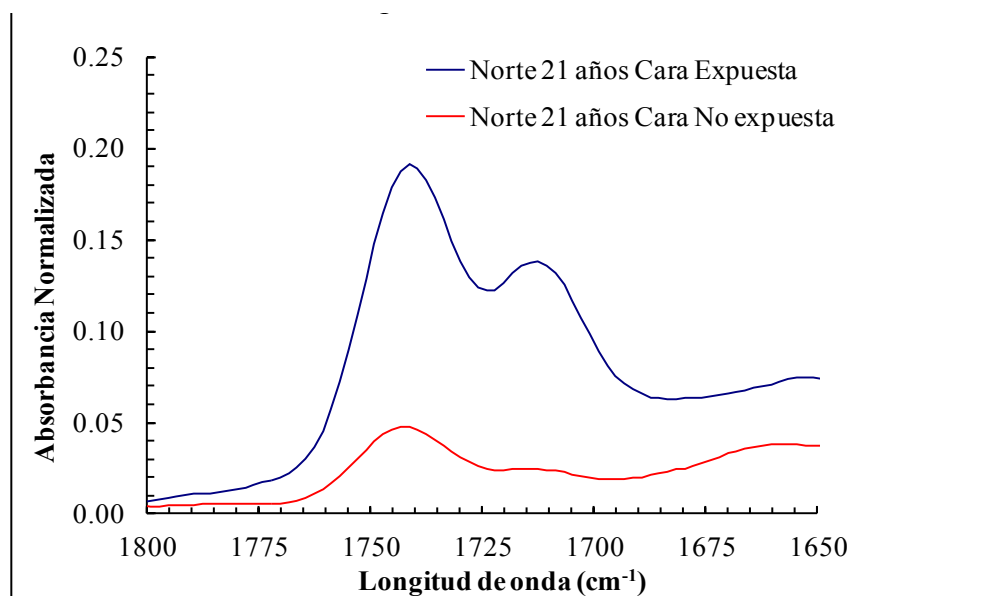


Figura VII-57. Banda de absorción normalizada del grupo carbonilo ($1650-1770\text{ cm}^{-1}$) del talud norte coronación a los 21 años por la cara interna y la cara externa.

Para cuantificar el grado de oxidación de la GMB, se calculó el índice de carbonilo (I_{CO}). En este trabajo el I_{CO} es considerado como la relación entre la banda de absorción del grupo carbonilo ($1650-1800\text{ cm}^{-1}$) y la banda de absorción correspondiente a las vibraciones de tensión del CH_2 y CH_3 de las cadenas alifáticas ($2850-3000\text{ cm}^{-1}$), tal y como viene descrito en la Ecuación VII-4:

Ecuación VII-4. Ecuación de cálculo del índice de carbonilo (I_{CO}).

$$I_{CO}(\%) = \frac{\text{Área de la banda del grupo carbonilo (1650 – 1800 cm}^{-1})}{\sum \text{Área de las bandas espectrales entre 2850 y 3000 cm}^{-1}} \times 100$$

Siendo:

- I_{CO} = Índice de carbonilo (adimensional).

Los resultados obtenidos tras el cálculo mediante la Ecuación VII-4 del I_{CO} , se representan en la Figura VII-59. Puede observarse una clara tendencia creciente a lo largo del tiempo. Además los valores del I_{CO} son más elevados en las muestras del talud norte que en las muestras del talud sur.

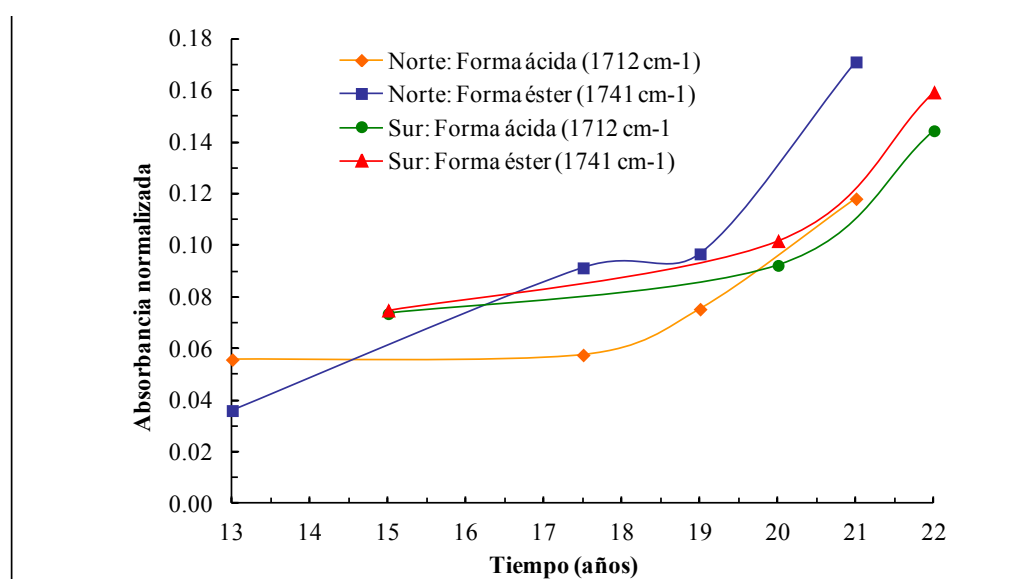


Figura VII-58. Evolución de la absorbancia de la forma ácida del grupo carbonilo (1712 cm^{-1}) y de la forma éster (1741 cm^{-1}) del talud norte y sur coronación

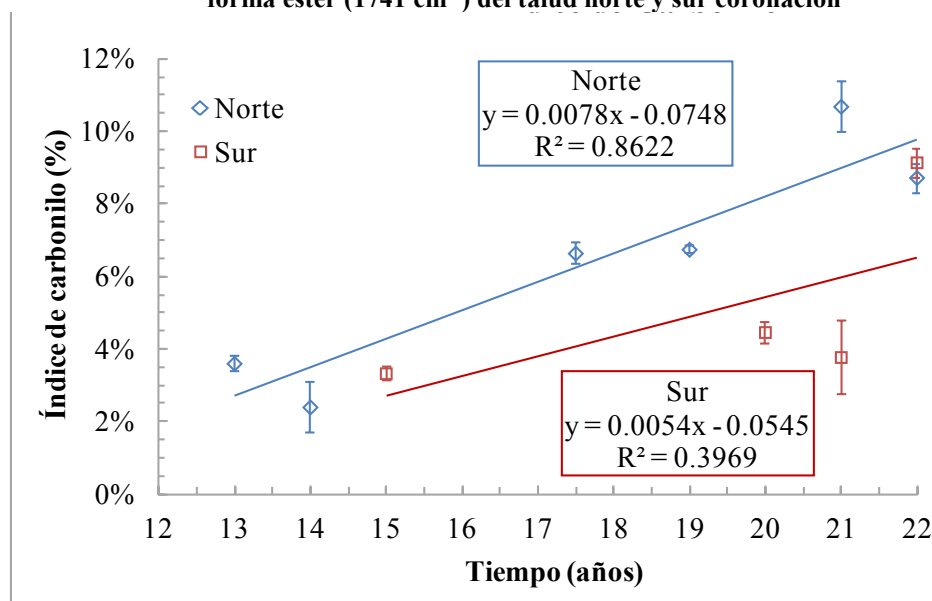


Figura VII-59. I_{CO} de las muestras procedentes del talud norte y sur coronación de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro.

Como se ha comentado anteriormente, la GMB de PEAD presentaba un biofilm y depósitos en su superficie, por lo que el análisis mediante IRTF-RTA no fue sencillo. Para poder detectar las bandas características del material fue necesaria la retirada de una pequeña capa superficial. La dispersión de los datos en el cálculo del I_{CO} que se presentan en la Figura VII-59 podría deberse a la retirada en diferente grado de la capa superficial de la GMB.

4. DISCUSIÓN

Dada la gran cantidad de resultados a discutir y la gran interrelación existente entre ellos, se ha dividido este apartado del trabajo en cuatro subapartados para facilitar su comprensión. Los resultados se analizarán en función de la relevancia para identificar la composición de la GMB, determinar el estado de degradación por oxidación en el que se encuentra, determinar la influencia de la orientación en la misma y evaluar en qué punto de la vida útil se encuentra.

4.1. COMPOSICIÓN

La técnica de microanálisis por rayos-X no detecta prácticamente ningún elemento propio de la formulación de la GMB (Figura VII-41), únicamente se detectó un elemento que podría pertenecer a la formulación de la misma en la zona norte intermedia, el titanio (Ti). Este elemento, suele asociarse con un aditivo utilizado normalmente en la formulación de las GMBs el dióxido de titanio (TiO_2) (Noval et al. 2014). Este aditivo se emplea en las GMBs con el fin de proteger a las mismas de la radiación ultravioleta. También este producto se utiliza como pigmento de color blanco, y de esta forma, se reduce la temperatura de la GMB en comparación con una GMB negra.

En la cara externa del talud norte coronación aparecen tres elementos: calcio (Ca), silicio (Si) y aluminio (Al). Estos tres elementos podrían identificarse con depósitos de arcilla superficiales de las zonas adyacentes al embalse. Por otra parte, en el análisis de las probetas de las zonas bajo berma (es decir, zonas cubiertas de forma intermitente por el agua) se detectan gran variedad de elementos químicos como: magnesio (Mg), cloro (Cl), calcio (Ca), silicio (Si), etc. Estos elementos químicos se identifican como parte de un biofilm que se deposita sobre la GMB, especialmente el Si, constituyente principal de las paredes celulares externas o frústulas de diatomeas (Figura VII-42).

Los análisis TG consiguieron determinar mediante la pérdida de masa en función del aumento de la temperatura (Figura VII-43) la composición de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro, obteniendo los siguientes porcentajes de forma aproximada: 96% de polímero (PE), 2.55% de negro de carbono y 1.45% de AO y/o otros aditivos.

De estos resultados se puede concluir que el contenido en negro de carbono es el adecuado, ya que debe encontrarse en la GMB de PEAD en una proporción entre el 2% y el 3%. Además, mediante la técnica de microscopía óptica de reflexión, se observó una buena dispersión del mismo

en la GMB de PEAD, sin puntos de acumulación (Figura VII-32). Es importante que el negro de carbono presente una buena dispersión en la GMB y que se encuentre repartido de forma homogénea ya que de lo contrario, pueden producirse fallos mecánicos en zonas de altas concentraciones, o ataques por las radiaciones solares en zonas de bajas concentraciones.

Con el fin de comprobar la presencia de los AO en la GMB de PEAD se realizó el análisis de TIO estándar a 200 °C. Los valores obtenidos en la GMB de San Isidro son superiores a los 0.5 minutos, valor establecido de TIO para una GMB de PEAD sin estabilizar, es decir, sin AO (Hsuan & Koerner 1998). El agotamiento de los AO en la GMB evaluado mediante el TIO, indicaría que la GMB ya ha pasado la Etapa I de degradación del PEAD.

La GMB de San Isidro conserva todavía AO en su formulación como se pudo observar en la Figura VII-46 y en la Tabla VII-8. La Figura VII-46 mostró que la GMB del talud norte perdía los AO a una velocidad mayor que la ubicada en el sur, dado que sus valores de TIO eran inferiores. Por lo tanto, la orientación de la GMB en el embalse tiene una influencia en su degradación.

De la misma forma, se observó en la Tabla VII-8 que los resultados de TIO eran superiores en las probetas extraídas de las zonas intermedias o bajo la berma, es decir, en las zonas intermitentes que se encuentran en ocasiones con agua y en ocasiones sin ella el contenido en AO era superior al de la zona de coronación.

Luston (1986) indicó que el consumo de AO es atribuido a varios factores incluyendo reacciones químicas con el oxígeno, radicales libres y con peróxidos alquílicos y/o su pérdida física por difusión, extracción o volatilización. En el caso de la exposición al aire, la volatilización de los AO y las reacciones químicas son los procesos de consumo más predominantes mientras que, en la exposición al agua, el mecanismo más habitual es la extracción de los mismos.

Sangam & Rowe (2002) y Rowe et al. (2009) estudiaron el envejecimiento de una GMB de PEAD expuesta al aire, al agua y a lixiviados a diferentes temperaturas. En ambos estudios se observó que la velocidad de pérdida de AO era superior en el agua que en el aire. Estos autores explican su resultado con la posible interacción del agua en las reacciones entre el negro de carbono y los AO. Además, justifican que los AO que contienen fosfitos podrían reaccionar químicamente con el agua mediante reacciones hidrolíticas. Es necesario indicar que en este estudio el agua fue regularmente cambiada para prevenir la presencia de AO en la fase acuosa.

Sin embargo, en el caso de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro, los resultados obtenidos fueron diferentes y la velocidad de pérdida de AO en la exposición al aire (zona de coronación) era superior a la velocidad de agotamiento obtenida en la zona en contacto intermitente estacional con el agua (zona bajo berma intermedia). Estos resultados coinciden con los presentados por Tarnowski & Baldauf (2006) en el estudio de una GMB instalada en un embalse en el Levante español donde los resultados de TIO a 190 °C de la zona intermitente con el agua también son superiores a los obtenidos en las muestras de coronación tras 11 años desde la instalación.

Tarnowski & Baldauf (2006) explican estos resultados por la protección que otorga el agua en la zona intermedia así como por la protección del depósito de detritus que se forma en esta zona.

Por lo tanto, se considera que el biofilm creado en la zona intermedia proporciona un efecto positivo sobre la GMB. Este biofilm podría actuar como capa protectora de la GMB por los siguientes motivos: disminuye la difusión del oxígeno hacia el interior de la GMB, disminuye la entrada de radiación UV que causa la foto-oxidación, disminuye la evaporación y disolución de los AO, y disminuye la difusión de los AO hacia la superficie ya que, la pérdida de AO en superficie aumenta el gradiente de concentración entre el interior de la GMB y la superficie (Sangam & Rowe 2002).



Figura VII-60. Toma de muestras de la zona de coronación y en la zona intermedia bajo berma.

Una vez que se comprobó la existencia de AO en la GMB, se trató de caracterizarlos y/o identificarlos. Por este motivo se realiza una extracción por el método de reflujo durante 7 días en continuo a las probetas de las muestras del talud norte coronación a los 19 años y a los 22 años. Las extracciones fueron realizadas con CH_2Cl_2 , disolvente que extraerá principalmente los AO fenólicos y los que contienen fosfitos.

La elección del método de reflujo en continuo durante 7 días fue evaluada mediante el grado de extracción calculado usando el TIO. Se observó que el grado de extracción de la muestra de 19 años fue de 87.4% y de la muestra de 22 años fue 82.9%. El hecho de que la extracción haya sido más eficaz en la muestra de 19 años que en la de 22 años podría deberse a que los AO más fácilmente extraíbles se han perdido en el transcurso de los 3 años de diferencia entre las muestras y que los AO remanentes en la GMB a los 22 años son más difíciles de extraer.

El primer análisis realizado a las soluciones de extracción, fue la espectroscopía UV- Visible. Mediante esta técnica se detectaron dos bandas de absorción, una de las bandas entre los 288-290 nm y la otra banda con un pico bien definido a los 254 nm (Figura VII-51). Estas bandas podrían corresponderse con ciertas bandas de degradación de los AO fenólicos, cuya banda característica se encuentra a los 270 nm.

La concentración de AO en las soluciones de extracción de la muestra de 19 años fue superior a la obtenida en la muestra de 22 años. Los resultados son lógicos puesto que con el proceso de deterioro de la GMB, ésta va perdiendo AO a lo largo del tiempo.

Cuando se analizaron las soluciones de extracción mediante espectroscopía IRTF, se detectó la presencia de grupos fenólicos y éster, funciones características de AO fenólicos como por ejemplo, el Irganox 1010.

La determinación exacta del tipo de AO presentes en la formulación de la GMB es complicada, ya que los fabricantes incluyen una serie de AO primarios y secundarios en diferentes proporciones. Además, los AO de la GMB durante su función de atrapamiento de los radicales libres también sufrirán oxidación y/o degradación, por lo que aparecerán compuestos de degradación derivados de los AO iniciales que no se pueden identificar fácilmente.

4.2. DEGRADACIÓN FÍSICA Y QUÍMICA

Según Hsuan & Koerner (1998), el modelo de degradación química del PEAD incluye tres etapas. La Etapa I se corresponde con el agotamiento de los AO, la Etapa II coincide con el principio de la degradación química del polímero y la Etapa III, donde existe una importante degradación química, desde el final de la Etapa II al momento del fallo. El final de la Etapa III está basado en la degradación de las características de la GMB (SCR, índice de fluidez, características mecánicas) y puede definirse como: a) el momento en el cual una característica de la GMB ha disminuido un 50% su valor inicial (propuesta de Hsuan & Koerner, 1998) y b) el momento en el que una característica de la GMB alcanza el 50% del valor mínimo establecido por la normativa (Rowe et al. 2009).

La degradación de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro fue determinada, en un primer momento, por la evolución de la pérdida de los AO a lo largo del tiempo. Estos AO se pierden debido a dos procesos (Luston 1986): la pérdida física de los AO (mediante procesos de difusión, extracción y volatilización) y por las reacciones químicas que ocurren cuando penetra el oxígeno en la GMB, siendo este tipo de reacciones las que retardan la degradación del material de tipo oxidativo. La pérdida física de los AO puede reducirse con el aumento del espesor de la GMB (Islam 2009; Rowe et al. 2010), siempre que sea posible atendiendo a las características del proyecto.

La evaluación de los AO presentes en la GMB, se realizó mediante el TIO. Los valores más bajos de TIO se halló en las probetas extraídas a los 21 años, siendo en la zona norte de 13.91 minutos y en la zona sur de 18.26 minutos. Estos valores todavía indican la presencia de AO en la GMB ya que el final de la Etapa I, es definido por Rowe et al. (2009) para valores de 0.5-1 minutos de TIO en condiciones estándar.

En el proceso de degradación de la GMB de PEAD, se observa un incremento de la cristalinidad a lo largo del tiempo, debido al envejecimiento físico de la misma. Según Rowe et al. (2009), a este aumento de cristalinidad debido al envejecimiento físico puede seguirle un periodo en el que la tasa de cristalinidad decrece. En este caso, el envejecimiento es atribuido por estos autores a una degradación química.

El aumento de cristalinidad es explicado por Hsuan & Koerner (1995,1998) como el envejecimiento físico de la GMB que intenta volver al equilibrio que se ha perdido durante el procesamiento del polímero, existiendo aún AO durante este envejecimiento físico. El aumento de la cristalinidad también puede ser atribuido a una re-cristalización y/o post-cristalización.

En la GMB de San Isidro, únicamente se observó una tendencia ligeramente creciente a lo largo del tiempo de la tasa de cristalinidad, presentando valores a los 13 años en el talud norte de 53.7% y a los 22 años de 55.8% (Figura VII-38), por lo que se consideran las causas de envejecimiento de tipo físico.

Este aumento de cristalinidad en polímeros semicristalinos hace que se favorezca el transporte de ciertos componentes a través de las GMBs. Islam y Rowe (2008) estudiaron el flujo de componentes volátiles (COV's) en el interior de una GMB de PEAD y cómo se favorece este transporte con el aumento de la cristalinidad del polímero, puesto que se reduce la movilidad de las cadenas de la fase amorfa así como los “camino menos tortuosos” que se presentan en una estructura más organizada.

El incremento de cristalinidad debido al envejecimiento de la GMB de San Isidro tuvo también efectos en las características mecánicas, especialmente el incremento en los valores de resistencia a la rotura en el punto de fluencia a lo largo del tiempo. El talud sur coronación presentó un ligero incremento en los valores del esfuerzo en el punto de fluencia, de 20.6 MPa a los 2.5 años a los 22.5 MPa a los 22.5 años. También existió una disminución en los valores de alargamiento en el punto de fluencia, pasando en este mismo talud de un 15% a un 11% a los 22.5 años. Estas tendencias indicaron que la GMB de PEAD del embalse de San Isidro se está volviendo más frágil a lo largo del tiempo.

Los valores de cristalinidad siempre se encuentran relacionados con los valores de densidad. Por este motivo, la densidad de la GMB de PEAD tiende a aumentar a lo largo del tiempo, observando una tendencia creciente en ambos taludes. Por ejemplo, los valores obtenidos en la zona norte a los 13 años en el talud norte son 0.949 g/cm³ ascendiendo a 0.953 g/cm³ a los 22 años (Figura VII-39).

Los valores obtenidos de las medidas de la densidad de la resina incluyen la contribución en el aumento de la misma que proporciona el negro de carbono, siendo por tanto la densidad del material la que se ha determinado en este trabajo mediante el método de inmersión. Según Rowe et al. (2003) el negro de carbono puede aumentar la densidad media de una GMB un 0.0044 g/cm³ por

cada 1% de contenido del mismo. El contenido en negro de carbono fue determinado para las muestras del talud norte coronación atendiendo a diferentes periodos de exposición mediante ATG. El contenido en negro de carbono de la muestra extraída a los 13 años fue de 2.47%, de la extraída a los 19.5 años de 2.53% y la extraída a los 22, de 2.64%. Haciendo los cálculos con respecto a las densidades de estas muestras se obtuvieron los siguientes resultados de medidas reales de la resina (sin el negro de carbono):

- 13 años: $\rho_{\text{resina}} = 0.938 \text{ g/cm}^3$
- 19.5 años : $\rho_{\text{resina}} = 0.942 \text{ g/cm}^3$
- 22 años: $\rho_{\text{resina}} = 0.941 \text{ g/cm}^3$

Los valores determinados de densidad de la resina son similares a los valores típicos de densidad de los copolímeros de PEAD establecidos por Rowe et al. (2003) ($0.941\text{--}0.950 \text{ g/cm}^3$) y por Rowe & Ewais (2014) (0.941 g/cm^3).

Durante el periodo de aumento de cristalinidad en la GMB de PEAD, se observó una disminución inicial de los valores obtenidos en el índice de fluidez, seguidos de un periodo de estabilización del mismo. Estos valores coinciden con los obtenidos por Rowe et al. (2009), que además indicaron el hecho de que, cuando los AO se agotan por completo ($\text{TIO} = 0.5 \text{ min}^{-1} \text{ min}$, por el método estándar), el índice de fluidez comienza a disminuir hasta que no puede ser medido por las condiciones estándar de este ensayo ($190 \text{ }^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$) debido al entrecruzamiento oxidativo. La GMB de San Isidro no ha llegado a agotar todos los AO como se ha descrito anteriormente, por este motivo, tampoco se observó una disminución en los valores de índice de fluidez.

Los valores determinados en el ensayo de SCR fueron muy bajos en la GMB de San Isidro. En el talud norte, el valor medio fue de 65.44 horas (longitudinal) y de 50.60 horas (transversal). En el talud sur, los valores fueron de 32.04 horas (longitudinal) y 24.56 horas (transversal). Las diferencias existentes entre los valores en sentido longitudinal y transversal podrían deberse a la tendencia al polímero a orientar sus cadenas en la dirección más favorable donde se aplican las tensiones, es decir, el sentido longitudinal. Los valores inferiores en el talud sur con respecto al talud norte pueden deberse a pequeñas imperfecciones de la muestra, ya que el resto de características moleculares descritas en este trabajo muestran un mayor deterioro en la zona norte que en la zona sur.

Es importante remarcar que, a pesar de los valores excesivamente bajos determinados por el ensayo de SCR, la GMB de San Isidro no presenta fisuras, agujeros, punzonamientos, ni ningún otro tipo de degradación superficial observable de forma visual en las inspecciones.

La reducción de los valores de SCR es identificada por Rowe et al. (2009) como un indicador de que el polímero se encuentra en la Etapa III de degradación, coincidiendo por lo tanto, con la

reducción de las propiedades mecánicas en rotura. Sin embargo, la disminución de los valores de SCR podría deberse no sólo al envejecimiento químico del polímero sino también a cambios morfológicos de la estructura del mismo y a la extracción de cadenas del polímero (Ewais & Rowe, 2014).

Los datos obtenidos en este trabajo concuerdan con los obtenidos con Rowe et al. (2009) en el estudio de la evolución de las características moleculares de GMBs envejecidas de forma artificial en aire, agua y en lixiviados a diferentes temperaturas, excepto en la evolución del SCR. En los 30 primeros meses de envejecimiento de una GMB a una temperatura de 85 °C en aire, Rowe et al. (2009) observaron una disminución en los valores de TIO, un aumento de la cristalinidad y una pequeña disminución seguida de resultados más o menos constantes en el índice de fluidez. Sin embargo, en este periodo Rowe et al. (2009) obtenían resultados de SCR constantes. Las mismas tendencias fueron observadas en el resto de GMBs envejecidas en diferentes medios a diferentes temperaturas.

En el caso de la GMB de San Isidro, los valores de SCR se han reducido de forma importante aun cuando la GMB conserva todavía AO en su formulación. Los valores de SCR son extremadamente bajos teniendo en cuenta que el valor mínimo exigido para las GMBs nuevas era de 300 horas en la normativa anterior (AENOR 2006). El porcentaje de propiedad retenida considerando el 100% como un valor de 300 horas sería:

- En el talud norte, la propiedad retenida de SCR en el sentido longitudinal sería 21.81% y en sentido transversal de 16.87%.
- En el talud sur, la propiedad retenida de SCR en el sentido longitudinal sería 10.68% y en sentido transversal de 8.17%.

Por lo tanto, estos valores indicarían que la GMB de San Isidro superó el final de la Etapa III de degradación del polietileno aún sin haberse terminado los AO medidos mediante el TIO, que indicarían el final de la Etapa I. Con este hecho, empieza a apreciarse que las etapas de degradación de esta GMB de PEAD no son totalmente secuenciales, sino que existe cierto solapamiento entre ellas.

Los análisis TG mostraron que la estabilidad térmica de la GMB de PEAD tiende a disminuir a lo largo del tiempo ligeramente. Los datos obtenidos de pérdida de masa en un 50% en el análisis TG (T_{50}) muestran una disminución a lo largo del tiempo, con un valor de 475.8°C a los 13 años a 474.65°C a los 22. También los valores de $T_{MÁX}$, donde la pérdida de masa de la GMB es máxima, disminuyen de 481 °C a los 13 años a 476°C a los 22 años (Tabla VII-6). Estos datos también se comprobaron mediante ATD, donde la temperatura de degradación del polímero desciende de 485°C a 478°C en casi 10 años.

La Etapa II de degradación del PEAD viene definida por el principio de la degradación del polímero. De esta forma, la oxidación de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro pudo detectarse mediante la técnica de IRTF-RTA, observando la evolución de la banda de absorción característica al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), es decir, en la banda de absorción situada entre 1650-1800 cm^{-1} . Esta banda de absorción pudo apreciarse en las muestras del talud norte (Figura VII-55) y en las muestras del talud sur (Figura VII-56). Además, se detectó que la forma éster del grupo carbonilo presentó, en ambos taludes, valores más elevados que la forma ácida (Figura VII-58), debido a la evolución en el grado de oxidación del material a lo largo del tiempo.

La oxidación de la GMB en el talud norte coronación fue mayor, debido a la mayor incidencia de las radiaciones solares que ocasionaron un mayor deterioro de la GMB. La oxidación de la GMB comenzó en la cara externa o expuesta. Sin embargo, a lo largo del tiempo y con el agotamiento de los AO en el espesor de la misma, se detectó la oxidación también en la cara interna de la GMB, tal y como se mostró en la Figura VII-57.

La oxidación de la GMB pudo cuantificarse mediante la utilización del I_{CO} . La tendencia es creciente en ambos taludes a lo largo del tiempo, lo que indica que en ambos taludes la GMB se está oxidando. A la vista de los resultados obtenidos con respecto a la oxidación, puede afirmarse que la GMB de San Isidro comenzó la Etapa II de degradación del polímero, aunque esta oxidación sólo se haya determinado de forma superficial.

Las características mecánicas con respecto a la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura tienden a disminuir ligeramente a lo largo del tiempo. Estos valores podrían relacionarse con el intento de la GMB de volver al equilibrio anterior a su procesado, lo que podría explicar la orientación de las moléculas del polímero en el sentido de la extrusión y/o en el sentido de mayor tensión, en ambos casos, el sentido longitudinal. Rowe & Ewais (2014) concluyeron que la disminución de estas dos características mecánicas en muestras de PEAD envejecidas a la intemperie y extraídas de diferentes localizaciones, se debían a cambios morfológicos en la estructura del polímero y al envejecimiento químico debido a la foto- y termo- oxidación.

La GMB del embalse de San Isidro tiene como función principal mantener la estanquidad en el mismo para evitar fugas y pérdidas de agua. Por este motivo, se realizó el ensayo de medida de flujo en las probetas de 22 años de exposición, obteniendo valores inferiores a $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$. Este valor indica que la GMB de San Isidro sigue cumpliendo a los 22 años desde su instalación con los requerimientos mínimos exigidos a las GMBs nuevas en Francia (EN 14150).

Además de la buena estanquidad que proporciona la GMB tras 22 años de vida útil evaluada por el ensayo de flujo, hay que destacar el buen estado de las soldaduras, tanto por el método de tracción donde todas las muestras rompieron en el borde o próximas a la soldadura pero siempre fuera de ella; y en el ensayo de pelado, donde los valores obtenidos son adecuados con respecto a la experiencia adquirida en este ensayo a lo largo del tiempo.

4.3. INFLUENCIA DE LA ORIENTACIÓN

La degradación de las GMBs de PEAD se ven influenciadas por su localización con respecto a la orientación en el embalse (Blanco et al. 2011, Noval et al. 2014). La influencia que ejerce la orientación de la GMB sobre la degradación de la lámina de San Isidro, pudo demostrarse analizando la evolución de sus características a lo largo del tiempo.

En la Etapa I de agotamiento de AO, se determinó que los valores de TIO mostrados en la Figura VII-46 fueron inferiores para las probetas analizadas de la zona norte que para las probetas de la zona sur. Este hecho indicó que existían más AO en la GMB ubicada en la zona sur del embalse. Así mismo, la velocidad de agotamiento de AO fue superior en la zona norte, estimándose un agotamiento total de los mismos entre los 57 y 69 años de vida útil, realizando estimaciones más o menos optimistas con respecto al valor inicial de TIO de la GMB. En el talud sur, la estimación de agotamiento de los AO tuvo una variación comprendida entre los 60 años y los 74 años. Para realizar una estimación real, sería imprescindible disponer del valor inicial de TIO de la GMB y realizar un seguimiento de la evolución del mismo a lo largo del tiempo.

También se observó mediante la medida del TIO en las muestras de la zona intermedia o bajo berma, norte y sur, que los valores eran superiores a los obtenidos en coronación. La zona intermedia de la GMB presentaba sobre su superficie una capa de detritus y/o biofilm que se considera que la protege de forma natural, impidiendo la incidencia directa de las radiaciones solares así como impidiendo la difusión de oxígeno hacia el interior.

Estos resultados fueron similares a los obtenidos por Pons (2012), en el estudio de un embalse ubicado en los Pirineos y donde determinó que el TIO era superior en la zona no expuesta o sumergida con respecto a la zona expuesta a las radiaciones solares.

Las diferencias entre la zona norte y la zona sur también se mostraron en los resultados de cristalinidad (Figura VII-38) y densidad (Figura VII-39), mostrando valores más elevados en las muestras de la zona norte que en las muestras de la zona sur. Los resultados de índice de fluidez representados en la Figura VII-40, mostraron valores más bajos para las probetas analizadas del talud norte coronación. La interpretación de la evolución de estas características moleculares de la GMB indica que la zona norte se encuentra más envejecida que la zona sur, debido a un mayor envejecimiento físico en esa zona y/o re-cristalizaciones características del envejecimiento de polímeros semicristalinos como el PEAD.

La Etapa II de degradación de la GMB de PEAD, también mostro diferencias en los resultados norte-sur. Los valores de absorbancia del grupo carbonilo de las probetas procedentes de la zona norte (Figura VII-55) fueron superiores a los obtenidos en la zona sur (Figura VII-56) mediante el análisis realizado por IRTF-RTA. Estos resultados fueron verificados con la cuantificación del grado

de oxidación superficial de la GMB mediante la determinación del índice de carbonilo (I_{CO}) (Figura VII-59).

Si bien las características mecánicas no deberían presentar grandes variaciones en sus valores hasta la última fase de degradación de la GMB (Etapa III) donde las características mecánicas se ven altamente afectadas por la pérdida de AO y por la oxidación de la GMB, los resultados de los ensayos realizados a la GMB de PEAD mostraron diferencias entre los taludes norte y sur así como diferencias considerables según la profundidad donde se extrajo la muestra.

En prácticamente todos los ensayos mecánicos realizados, las muestras del talud norte presentaron valores más desfavorables que las muestras del talud sur: medida del espesor (Figura VII-5), resistencia a la tracción (Figura VII-7), alargamiento en rotura (Figura VII-9), esfuerzo en el punto de fluencia (Figura VII-11), alargamiento en el punto de fluencia (Figura VII-12), resistencia al desgarro (Figura VII-19), dureza Shore-D (Figura VII-21), resistencia al punzonamiento (Figura VII-23) y desplazamiento del punzón antes de perforar (Figura VII-24).

Las diferencias entre los resultados obtenidos en los análisis de la GMB a distintas profundidades, se detectaron especialmente en: la medida del espesor (Figura VII-5), la resistencia a la tracción (Figura VII-13), el alargamiento en rotura (Figura VII-14), la medida del esfuerzo en el punto de fluencia (Figura VII-17), el alargamiento en el punto de fluencia (Figura VII-18), la resistencia al desgarro (Figura VII-20), la determinación de la dureza Shore-D (Figura VII-22), resistencia al punzonamiento (Figura VII-25) y desplazamiento del punzón antes de perforar (Figura VII-26).

La comparación de los resultados obtenidos a través de estos ensayos a los 21 años desde su instalación mostró, de forma general, un mejor comportamiento de la zona intermedia (que se encuentra protegida por la capa de detritus y/o el biofilm y sumergida) con respecto a la zona de coronación (siempre expuesta a las radiaciones solares). Los resultados analizados de las muestras del fondo fueron considerablemente mejores que los obtenidos en la zona de coronación e intermedia, si bien las extracciones de estas muestras sólo pudieron realizarse en los primeros años de seguimiento de la GMB en el embalse.

El ensayo de doblado a bajas temperaturas fue superado por todas las probetas ensayadas a lo largo de los 22 años desde que se instaló la GMB, tanto de las muestras norte y sur como de las obtenidas a diferentes profundidades.

Las diferencias superficiales entre las zonas del embalse han sido evaluadas mediante las técnicas microscópicas de microscopía óptica de reflexión y electrónica de barrido. Se pudo observar gracias a las muestras analizadas de la zona norte de la GMB, que éstas han tenido una evolución en el deterioro superficial con en el desarrollo de microgrietas muy superior a la de la zona sur (especialmente se pueden observar en la Figura VII-35). La zona intermedia bajo la berma superior, tanto de la zona norte como de la zona sur, mostró la presencia de diatomeas en su

superficie puesto que esta zona se encuentra en ocasiones en contacto con el agua, así como la aparición de pequeñas microgrietas (Figura VII-37).

Con todo ello se puede concluir que la GMB de PEAD del embalse de San Isidro se ve afectada por la orientación en el embalse así como por la profundidad a la que se encuentre instalada. Este hecho se debe a que la zona norte del embalse de San Isidro se encuentra orientada hacia el ecuador, con mayor incidencia de radicación solar lo cual quiere decir mayor cantidad de radiación UV (foto-oxidación) y mayor insolación, que puede producir la termo-oxidación, debido a las altas temperaturas que alcanza la GMB en su superficie.

Las diferencias en profundidades se deben a que la zona norte se encuentra totalmente expuesta a radiaciones solares y al oxígeno. La zona intermedia, tendrá en ciertas ocasiones la protección del agua así como de la capa de detritus y/o del biofilm que se deposita en la superficie. De esta forma se crea una protección natural como ya hemos explicado en el apartado de composición de la GMB. La zona del fondo siempre se encontrará cubierta con el agua lo que reduce la temperatura de la lámina y la radiación UV directa sobre la misma. Además, la disposición de oxígeno en el fondo del embalse es mucho menor que en la superficie.

4.4. VIDA ÚTIL DE LA GMB

La vida útil de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro se regirá por el modelo de degradación química descrito por Hsuan & Koerner (1998), estableciendo el final de la vida útil de la misma en el momento en el cual se degradan sus propiedades mecánicas al 50%.

Sin embargo, algunos autores discrepan con el modelo de Hsuan & Koerner (1998) en el final de la vida útil. Según Hsuan & Koerner (1998), el final de la Etapa III se define con el momento en el cual una característica de la GMB ha disminuido un 50% su valor inicial. En cambio, Rowe et al. (2009) plantearon que el final de la vida útil debería definirse con el momento en el que una característica de la GMB alcanza el 50% del valor mínimo establecido por la normativa (en su caso definida por la “American Society for Testing and Materials”, ASTM). Este planteamiento de Rowe et al. (2009) considera la posibilidad de que algunos fabricantes excedan de forma considerable los requerimientos mínimos establecidos por la normativa, con objeto de fabricar GMBs de larga durabilidad.

Ambas definiciones establecen el fallo nominal del material basadas en la degradación del mismo. El fallo real del material definido por Rowe et al. (2009) se corresponde con el momento en el cual la GMB se rompe o deja de ser estanca para el líquido que debe contener. Así el fallo nominal dependerá de la relación existente entre la resistencia de la GMB y la demanda que se le exige. El fallo se producirá cuando la demanda sea superior a la resistencia de la GMB o en el caso de la demanda permanezca constante a lo largo del tiempo, el fallo ocurrirá cuando la resistencia de la GMB se reduzca debido a su envejecimiento.

Con objeto de determinar el fallo nominal de la GMB de San Isidro, se han representado las características de tracción iniciales y a los 21 años de exposición de las muestras del talud norte y sur, de las zonas de coronación e intermedia.

La Figura VII-61 muestra los resultados iniciales y a los 21 años de exposición de la resistencia a la tracción de las diferentes zonas. En líneas rojas, se han representado el valor inicial considerado como el 100% de característica retenida y el 50% del valor inicial de la misma característica, definición de Hsuan & Koerner (1998) como el final de la Etapa III. En líneas negras, se representa el valor mínimo recomendado por el Manual de Balsas (MARM 2010) de resistencia a la tracción para GMBs de PEAD (25.0 MPa), definición de Rowe et al. (2009) como el final de la Etapa III.

De la Figura VII-61, se extrae la información de que el valor inicial de resistencia a la tracción de esta GMB (38.0-39.0 MPa) superaba de forma importante el requerimiento de 25 MPa establecido como valor mínimo. Si bien ninguna de las muestras extraídas a los 21 años se encontraría por debajo del 50% de su valor inicial, es necesario remarcar que los valores obtenidos a los 21 años son muy superiores al 50% del valor establecido como mínimo recomendado.

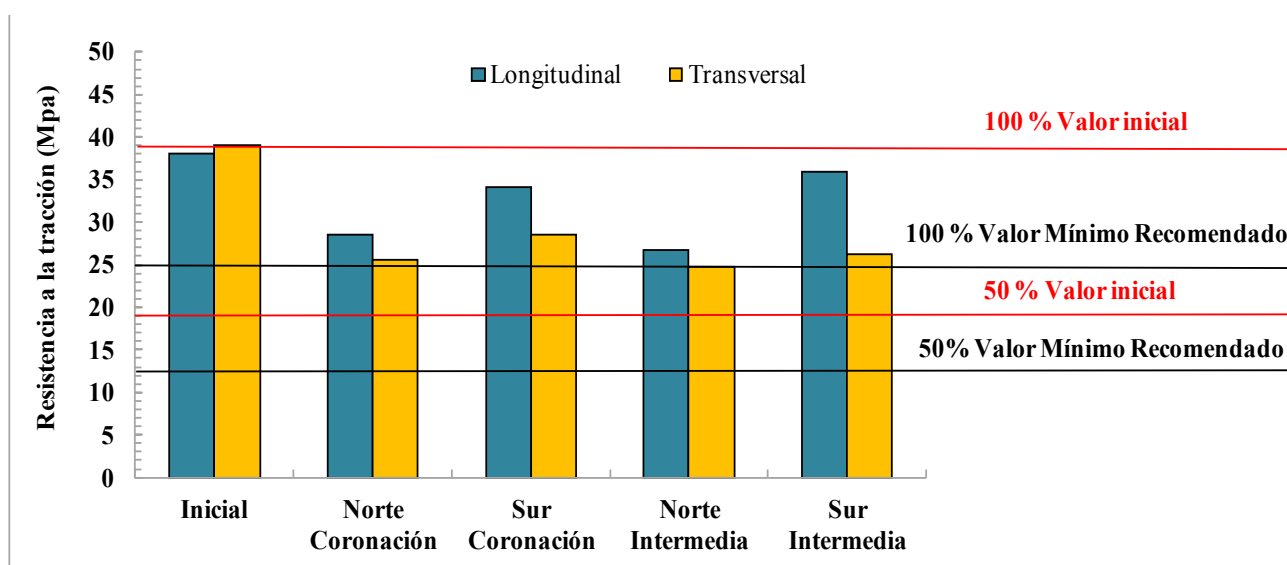


Figura VII-61. Resistencia a la tracción inicial y a los 21 años, en sentido longitudinal y transversal, de la GMB de San Isidro.

De la misma forma, se representaron los resultados de alargamiento en rotura que aparecen en la Figura VII-62. En esta gráfica puede observarse cómo el valor a los 21 años de las muestras de la zona norte intermedia en sentido longitudinal prácticamente coincide con el mínimo valor recomendado en el Manual de Balsas (MARM 2010) (700%). En la Figura VII-62, se comprueba como los valores de alargamiento en rotura a los 21 años desde la instalación de la GMB son superiores al 50% de su valor inicial y muy superiores al 50% del valor mínimo recomendado (350%).

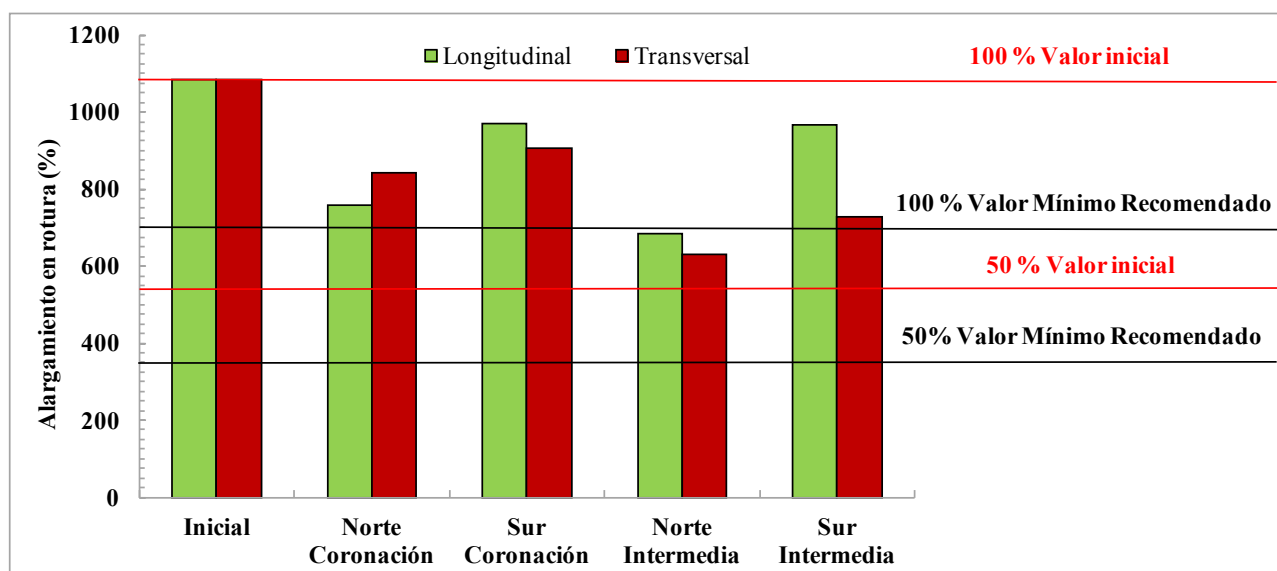


Figura VII-62. Alargamiento en rotura inicial y a los 21 años, en sentido longitudinal y transversal, de la GMB de San Isidro.

Por este motivo, tras el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo y teniendo en cuenta la evolución tecnológica que permite mejorar ciertas características mecánicas muy por encima de sus requerimientos mínimos con el fin de obtener GMBs de mayor durabilidad, se podría concluir que la consideración de Rowe et al. (2009) sería más acertada para definir el final de la Etapa III de degradación del PEAD.

Otra de las características que muchos autores consideran como fundamental para establecer el final de la vida útil de las GMBs de PEAD es el SCR. De esta forma, considerando la normativa antigua EN 14576 (AENOR 2006) que establecía un valor mínimo de SCR de 300 horas, se considera que una GMB ha llegado al final de su Etapa III cuando el SCR ha alcanzado las 150 horas. El motivo de escoger la normativa EN 14576 (AENOR 2006) es porque el valor es similar al establecido en la normativa americana ASTM D5397.

Los valores de SCR en la GMB de San Isidro fueron atribuidos a cambios en la estructura morfológica de la GMB y/o al envejecimiento químico. Los valores obtenidos en la GMB de San Isidro fueron en el talud norte de 65.44 horas (longitudinal) y de 50.60 horas (transversal) y en el talud sur, de 32.04 horas (longitudinal) y 24.56 horas (transversal). Estos valores indicarían que la GMB posee unos valores de la característica retenida de SCR en el talud norte de un 21.81% y 16.87% y en el talud sur, 10.68% y 8.02%. Estos valores se encuentran muy por debajo del valor mínimo del 50% de SCR indicando que la GMB de San Isidro ya ha finalizado la Etapa III y ha superado el fallo nominal. El fallo real de la GMB no se ha producido en el momento de realización de este trabajo, ni se han observado grietas o punzonamientos que indiquen la pérdida de funcionalidad de la lámina, es más, ha superado el ensayo de flujo con los requerimientos establecidos para las GMBs nuevas.

Este trabajo ha demostrado que las etapas de degradación del PEAD no son sucesivas como describieron Hsuan & Koerner (1998) sino que existe un solapamiento entre las etapas. En esta

GMB se ha observado cómo aun existiendo AO en la formulación de la GMB (medidos mediante el TIO), ésta ha comenzado a oxidarse como pudo comprobarse con el cálculo del índice de carbonilo y que la GMB había reducido una de sus características muy por encima del 50%. De esta forma, puede concluirse que existe un solapamiento entre las etapas de degradación de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro.

Por este motivo, es necesario buscar índices que permitan definir la vida útil de una GMB de PEAD. Gracias al estudio de la GMB de PEAD del embalse de San Isidro, se considera que el TIO es un buen indicador de la presencia de los AO en la formulación (Etapa I), que el índice de carbonilo es un buen indicador del comienzo de la Etapa II debido a la oxidación superficial sufrida por la degradación química y que el SCR es un buen referente para la evaluación de la Etapa III junto con las características de tracción.

El índice de carbonilo fue utilizado por Peggs et al. (2002) con el objetivo de definir un índice de durabilidad del material de PEAD basado en el cociente entre el SCR y el índice de carbonilo. De esta forma podrían establecerse diferentes factores de durabilidad en función de la futura aplicación de la GMB.

5. CONCLUSIONES

La GMB de PEAD del embalse de San Isidro presentaría una composición aproximada en masa de: 96% de polímero (PE), un 2.55% de negro de carbono y el 1.45% restante de aditivos y/o AO. Entre los AO de la composición podrían encontrarse compuestos fenólicos de tipo Irganox, sin descartar la posible presencia de otros AO que no han podido ser detectados. Existe la posibilidad de que haya algún otro tipo de aditivo en proporciones muy pequeñas como el TiO_2 , utilizado para proteger la GMB de la radiación ultravioleta.

Los AO de esta GMB de PEAD se han ido agotando de manera progresiva con el tiempo como se ha observado mediante el TIO. Se ha calculado su velocidad de agotamiento estableciendo que éstos podrían agotarse completamente entre los 60 y 70 años de vida de servicio de la lámina (fin de la Etapa I).

Sin embargo, se ha observado que ya ha comenzado la etapa de degradación del polímero, ya que se ha detectado mediante IRTF-RTA que la GMB se encuentra oxidada en su superficie (Etapa II). La oxidación se incrementa a lo largo del tiempo y ha podido ser cuantificada mediante I_{CO} debido a las reacciones en cadena que ocurren en el PEAD.

Esta oxidación y deterioro del polímero también pudo observarse en un deterioro superficial evaluado mediante técnicas microscópicas, mucho más marcado en la cara externa que en la interna de la GMB. Además la zona norte presentaba un mayor número de microgrietas en su superficie.

Se detectaron también cambios microestructurales en la GMB, con un aumento de la tasa de cristalinidad y densidad a lo largo del tiempo a la vez que ocurre una disminución y estabilización del índice de fluidez. Estos hechos indican un envejecimiento físico de la GMB.

Los cambios en las características mecánicas pueden ser debidos al intento de la GMB de volver a su estado de equilibrio inicial, (antes de haberse visto sometida al procesado) y como consecuencia de las tensiones soportadas en el embalse debidas, en gran parte, al peso del agua embalsada.

Existen diferencias marcadas entre los taludes norte y sur de la zona de coronación, que ya se reflejan en las características mecánicas, presentando siempre valores más desfavorables las muestras de la zona norte. Este hecho se debe a que la zona norte del embalse se encuentra orientada hacia el ecuador, por lo que recibe una mayor cantidad de radiación solar, es decir, infrarrojo, radiación ultravioleta y calor, causantes de la foto- y termo-oxidación.

Además, existen diferencias considerando la profundidad a la que se encuentra la GMB instalada en el embalse. La zona de coronación se encuentra desprotegida, con mayor incidencia de radiación solar y mayor disponibilidad de oxígeno. Por este motivo presenta los peores valores de características mecánicas, mayor deterioro superficial y menor cantidad de AO. La zona intermedia, se encuentra más protegida que la zona de coronación ya que en ciertas ocasiones se encuentra cubierta por el agua que la protege de la radiación solar, así como el detritus junto con el biofilm creado sobre la superficie, una cobertura natural que impide la entrada de radiación UV, una menor disponibilidad de oxígeno, así como menor difusión, extracción y/o volatilización de los AO. Por último, la zona del fondo que sólo pudo ser analizada durante los primeros años debido al llenado del embalse, presenta los mejores resultados por encontrarse siempre cubierta por el agua.

La estanquidad es el propósito para el que se utiliza una GMB en un embalse de agua, por este motivo hay que destacar el valor obtenido en el ensayo de flujo $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{día}$ que indica que la GMB sigue cumpliendo perfectamente su función hasta el día de hoy.

Establecer la vida útil de una GMB de PEAD es complicado. Las etapas de degradación del PEAD pueden verse solapadas en el tiempo, por este motivo es necesario establecer índices que permitan evaluar en qué momento de la degradación se encuentra la GMB. El TIO, el índice de carbonilo, el SCR y las características de tracción se consideran las características fundamentales a las que debe de realizarse un seguimiento a lo largo del tiempo.

6. BIBLIOGRAFÍA

- AENOR (2006). EN 14576. Geosintéticos. Método de ensayo para la determinación de la resistencia de barreras geosintéticas poliméricas al agrietamiento por esfuerzos medioambientales.
- AENOR (1996). EN ISO 527-3. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas (ISO 527-3:1995).

- AENOR (2010). UNE 104427. Materiales sintéticos. Puesta en obra. Sistemas de impermeabilización de embalses para riego o reserva de agua con geomembranas impermeabilizantes formadas por láminas de polietileno (PE).
- ASTM D5397. Standard Test Method for Evaluation of Stress Crack Resistance of Polyolefin Geomembranes Using Notched Constant Tensile Load Test. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, USA.
- Blanco, M., Santarrufina, E., Castillo, F., Soriano, J. & García, F. (2011). Evolución de la barrera geosintética polimérica de polietileno de alta densidad (PEAD) instalada en la balsa de Plá de Sant Jordi. *Ingeniería Civil*, **162**, 27-34.
- Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. (1995). Long term durability of HDPE geomembrane: Part I—Depletion of antioxidant. *GRI Report*, **16**, 35.
- Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. (1998). Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **124**(6), 532-541.
- Islam, M. Z. (2009). Long-Term Performance of HDPE Geomembranes as Landfill Liners. *Thesis*. Queen's University, Kingston, Ontario, Canada, pp. 384.
- Islam, M. Z. & Rowe, R. K. (2008). Effect of geomembrane ageing on the diffusion of VOCs through HDPE geomembranes. *Proc. GeoAmericas 2008*, 459-467. Cancun, Mexico, March.
- Luston, J. (1986). Physical loss of stabilizers from polymers. *Development in polymer stabilization-2*. Applied Science Publishers Ltd, London. *Chapt, 5*, 185-240.
- MARM (2010). *Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas*, Comité Nacional Español de Grandes Presas. Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino.
- Noval, A. M., Blanco, M., Castillo, F., Leiro, A., Mateo, B., Giroud, J. P., Aguiar, E., Torregrosa, J. B. & Sánchez, F.J. (2014). Influence of orientation on ageing of a reinforced PVC geomembrane. *Proc. of the 10th International Conference on Geosynthetics*, pp. 8. Berlin, September.
- Noval, A. M., Blanco, M., Castillo, F., Leiro, A., Mateo, B., Zornberg, J. G., Aguiar, E., Torregrosa, J. B. & Redón, M. (2014). Long-term performance of the HDPE geomembrane at the “San Isidro” reservoir. *Proc. of the 10th International Conference on Geosynthetics*, pp. 8. Berlin, September.
- Peggs, I. D., Lawrence, C. & Thomas, R. (2002). The Oxidation and Mechanical Performance of HDPE Geomembranes: A More Practical Durability Parameter. *Proc. of Geosynthetics State of the Art Recent Developments*, AA Balkema Publishers, Lisse, The Netherlands, 779-782.
- Pons, C. (2012). Durabilité des géomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. *Thèse doctorale*, Université Paris-Est.
- Rowe, R. K. & Ewais, A. M. (2014). Ageing of exposed geomembranes at locations with different climatological conditions. *Canadian Geotechnical Journal*.
- Rowe, R. K., Islam, M. Z. & Hsuan, Y. G. (2010). Effects of Thickness on the Aging of HDPE Geomembranes. *Journal of geotechnical and geoenvironmental engineering*, **136**(2), 299-309.
- Rowe, R. K., Rimal, S. & Sangam, H. (2009). Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures. *Geotextiles and Geomembranes*, **27**(2), 137-151.
- Rowe, R. K. & Sangam, H. P. (2002). Durability of HDPE geomembranes. *Geotextiles and Geomembranes*, **20**(2), 77-95.

- Rowe, R. K., Sangam, H. P. & Lake, C. B. (2003). Evaluation of an HDPE geomembrane after 14 years as a leachate lagoon liner. *Canadian Geotechnical Journal*, **40**(3), 536-550.
- Sangam, H. P. & Rowe, R. K. (2002). Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (HDPE) geomembranes. *Canadian Geotechnical Journal*, **39**(6), 1221-1230.
- Tarnowski, C. & Baldauf, S. (2006). Ageing resistance of HDPE-geomembranes–Evaluation of long-term behavior under consideration of project experiences. *Geosynthetics, J., Millpress, Rotterdam, NLD*, 359-362.

Capítulo VIII

Conclusión general

Futuras líneas de investigación

Capítulo VIII. Conclusión general y futuras líneas de investigación

<u>1. CONCLUSIÓN GENERAL</u>	288
1.1. GENERAL CONCLUSIONS	290
1.2. CONCLUSION GÉNÉRALE	292
<u>2. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN</u>	294
2.1. FUTURE RESEARCH	295
2.2. PERSPECTIVES DE RECHERCHE	295

Capítulo VIII. Conclusión general y futuras líneas de investigación

En este Capítulo se describirán las conclusiones generales de este trabajo, si bien las obtenidas tras el estudio de cada una de las geomembranas que forman parte de los sistemas de impermeabilización de los embalses de El Boquerón, Barranco de Benijos y San Isidro han sido tratadas en los capítulos correspondientes (Capítulo V, Capítulo VI y Capítulo VII, respectivamente).

Además, se realizan recomendaciones generales y se proponen futuras líneas de investigación en el estudio de las barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) utilizadas en la impermeabilización de embalses.

1. CONCLUSIÓN GENERAL

A lo largo de este trabajo de investigación se ha estudiado el comportamiento de tres geomembranas (GMBs) sintéticas de diferente naturaleza, constituidas a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado (PVC-P) y polietileno de alta densidad (PEAD) y caucho terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), que forman parte, respectivamente, del sistema de impermeabilización de las balsas de Barranco de Benijos, San Isidro y El Boquerón, ubicadas en la isla de Tenerife (España) y construidas hace más de dos décadas.

Para realizar el seguimiento a estas tres GMBs, ha sido necesaria la extracción de muestras en diferentes orientaciones y a distintas profundidades del embalse de forma regular. Este seguimiento se ha realizado por parte del CEDEX desde hace más de veinte años, hecho que ha permitido identificar tendencias reales en el comportamiento de las láminas a lo largo del tiempo.

Los objetivos específicos definidos al comienzo de este trabajo han sido alcanzados con éxito, identificando las formulaciones de las tres GMBs, estudiando los fenómenos de degradación más importantes, evaluando la influencia de la orientación de las GMBs en cada uno de los embalses y definiendo ciertos parámetros que ayuden a determinar el final de la vida útil de los tres materiales.

Gran parte de este trabajo de investigación se ha centrado en determinar la composición inicial de las GMBs. No es posible obtener conclusiones claras acerca del comportamiento de un material si no se conoce su formulación inicial, tanto de la resina como de sus aditivos. El hecho de que los grupos de investigación posean información acerca de los compuestos que forman parte de la formulación de las mismas, permitiría poder invertir los esfuerzos en el campo de la investigación más enfocados en el objetivo de estudio del comportamiento, bien mediante envejecimientos acelerados o envejecimientos reales “in situ”.

La GMB de EPDM del embalse de El Boquerón es probablemente la lámina de la que se dispone menor información acerca de su comportamiento con el tiempo, especialmente expuesta y en su aplicación en embalses. Atendiendo a los resultados obtenidos en este trabajo, una

característica fundamental de este material que podría ayudar a definir el final de la vida útil de esta GMB es el alargamiento en rotura.

La reducción en el alargamiento de la GMB de EPDM siempre ha sido atribuida al proceso de post-entrecruzamiento del material, proceso que conseguiría alargar la vida útil del mismo, por reducir los puntos susceptibles de sufrir oxidación. Sin embargo, existen dos aditivos que se considera que podrían influir en este aspecto. Por una parte, el exceso de azufre añadido a la formulación de la GMB para favorecer la vulcanización “in situ”. Este aditivo ayudaría a la GMB a vulcanizar, con una pérdida directa del alargamiento, y además, podría favorecer la oxidación de otros aditivos que acompañan a la resina, como los aceites parafinicos. Por otra parte, la pérdida de los aceites parafinicos y su oxidación a lo largo del tiempo podría provocar la disminución en el alargamiento en rotura del material, puesto que una de sus funciones en el material sería actuar como plastificantes.

En esta GMB se ha observado que la instalación del babero de protección fue beneficiosa, puesto que protegía la GMB que soporta las tensiones de la instalación en la zona de máxima insolación (zona de coronación). Este hecho se comprobó en las muestras extraídas a los 22 años bajo el babero, con mejores valores de alargamiento en rotura y de dureza Shore-A.

Con respecto a la lámina de PVC se ha observado cómo uno de los aspectos más importantes a considerar es la pérdida de plastificantes. La GMB de Barranco de Benijos ha sido estudiada durante 26 años, observándose una pérdida progresiva de los plastificantes de su formulación. Es importante la utilización de plastificantes de alto peso molecular (superiores a 400 g/mol) para asegurar una buena durabilidad de la GMB. En el caso del embalse de Barranco de Benijos, el plastificante que ha migrado en menor cantidad es el ftalato de diisodecilo, de mayor peso molecular.

Esta GMB de PVC, presentó dos aspectos muy positivos que han caracterizado su larga durabilidad. Por una parte la buena calidad de los plastificantes de su formulación, que han permitido obtener una GMB flexible para su aplicación en el embalse, y por otra parte, el buen comportamiento del tejido de refuerzo constituido por hilos de poliéster. Este refuerzo ha conseguido satisfacer las demandas del embalse en cuanto a características mecánicas, hecho que permite compensar la pérdida de plastificantes que lleva asociada la rigidez del material.

La GMB de PEAD ha presentado un buen comportamiento a lo largo de los 22 años de estudio. Los antioxidantes identificados principalmente como compuestos fenólicos han impedido un gran deterioro de la GMB debido a su oxidación. En esta GMB se ha observado que el PEAD no sigue etapas de degradación aisladas y secuenciales, sino que existe un solapamiento de las mismas, lo cual hace difícil la predicción real de la vida útil de este material.

Se ha observado cómo esta GMB todavía presenta antioxidantes en su formulación, pero que el proceso de oxidación ha comenzado al menos de forma superficial. Las características de tracción no se han visto prácticamente influenciadas por el fenómeno de degradación. Sin embargo, los valores de “stress cracking resistance”, muy inferiores al 50% del valor mínimo recomendado,

podrían indicar que el final de la vida útil de la GMB de PEAD se encuentra próximo, a pesar de que no se han observado grietas a nivel superficial.

En la GMB de PEAD los índices que podrían ser considerados para predecir la vida útil de la GMB serían: el tiempo de inducción a la oxidación, el índice de carbonilo y el “stress cracking resistance”.

Este trabajo ha intentado definir índices basados en las características de las GMBs para determinar su vida útil. Sin embargo, se ha observado que los valores umbral considerados como límite y fin de la vida útil pueden ser demasiado estrictos, si se considera que las tres GMBs se encuentran en servicio y siguen cumpliendo su función impermeabilizante.

Por este motivo, se considera que debe continuarse el seguimiento de las tres GMBs con el fin de continuar la evaluación de su comportamiento, verificar si las características consideradas como índices para establecer el final de la vida útil del material son las adecuadas y establecer valores umbrales reales para la aplicación de este tipo de materiales en embalses de agua.

1.1. GENERAL CONCLUSIONS

This research project studied the behaviour of three polymeric geosynthetic barriers, an EPDM geomembrane (GM), a PVC GM and a HDPE GM. These three GMs constitute the waterproofing liners of three reservoirs: Barranco de Benijos, San Isidro and El Boquerón, respectively. The reservoirs are all located in the Tenerife Island (Spain) and they were built more than two decades ago.

To carry out the monitoring of the three GMs, samples from both different orientations and elevations within the reservoirs were exhumed over time. Field monitoring of the GMs has been carried out by CEDEX for more than twenty years, which allowed establishing the trends in the behavior of these materials over time.

The specific objectives defined in the beginning of this project have been achieved: the identification of the initial formulations of the three GMs, the study of the main degradation process for each polymer, the influence of GM orientation in the reservoir and the determination of indexes and properties that may allow predicting the service life of the waterproofing liner systems in hydraulic applications.

An important component of this project has been to identify the initial formulation of these GMs. It would not be possible to reach clear conclusions about the behavior of a material if its formulation is unknown. The knowledge about the formulation of the products would permit to invest the efforts in the study of the behavior of the material over time, both after using ageing tests and under field conditions.

The knowledge about the EPDM GM of El Boquerón reservoir is probably more uncertain than that for the other GMs, especially when it is exposed to outdoor conditions and is used in

reservoirs. Considering the results showed in this study, one of the most important characteristics which found to be useful to define the end of life of an EPDM GM is the elongation at break.

The reduction of the elongation at break of the EPDM GM has been attributed to the post-crosslinking process of the material. The post-crosslinking process could be beneficial to achieve a longer service life, due to the reduction of possible oxidation places in the polymer. However, two additives could affect to this process: sulfur and paraffinic oils. On the one hand, the high content of sulfur added to the GM to favor the crosslinking process could act as an oxidizing agent of other additives. On the other hand, the loss of paraffinic oils and their oxidation over time could favor the reduction of the elongation at break, because one of the functions of these oils is to act as plasticizers.

In the EPDM GM, the cover liner over the EPDM GM that acts as the waterproofing liner has been beneficial because it protected the GM in the crest area which is where the GM is more susceptible to degradation due to the solar radiation. This fact has been checked with the samples taken in the EPDM GM placed under the cover liner, with notably best results in both the elongation at break and the Shore-A hardness.

Regarding degradation of the PVC GM, the most important aspect is the loss of plasticizers over time. The PVC GM of Barranco de Benijos reservoir has been studied for 26 years and plasticizers have been lost over time in relation to their content in the initial formulation. The used of high molecular weight plasticizers in the formulation (higher than 400 g/mol) is important to guarantee a long GM durability. In the case of the PVC GM at the Barranco de Benijos reservoir, the plasticizer with lower migration was found to be the diisodecyl phthalate (DIDP) with high molecular weight.

The PVC GM at the Barranco de Benijos has presented two positive aspects: good quality of the plasticizers in its formulation and good behavior of the reinforcement made of polyester fabrics. The reinforcement has satisfied the mechanical requirements of the hydraulic project. This fact is well balanced with the increase in rigidity of the material over time caused by the loss of plasticizers.

The HDPE geomembrane presented a good behavior over the 22 years since its installation. The antioxidants were mainly identified as phenolic antioxidants, which have minimized the oxidation of the GM. The HDPE GM was observed not to follow sequential stages of ageing. Instead, an overlap of the stages of the ageing process was identified. This fact added complexity to the prediction of the service life of this material.

It was observed that the HDPE GM has still antioxidants in its formulation, but the oxidation process had begun, at least at a superficial level. The mechanical characteristics have not been influenced. However, the results obtained in the stress crack resistance test were lower than the 50% of the minimum recommended value. The results of SCR indicated that the GM is approaching the end of its service life in spite of not having detected superficial damages.

The indexes that were found to be suitable on prediction of the service life of a HDPE GM are: the oxidation induction time, the carbonyl index and the stress cracking resistance.

Overall, this study aimed at defining some indexes based on the characteristics of the GMs over time, in order to define their service life. However, it was observed that the values considered as the limits could be extremely stringent. The three GMs evaluated in this study are still in service and continue to fulfill the waterproof function of the reservoirs.

For this reason, it is recommended that monitoring of these GMs be continued over time in order to evaluate their behavior, to check if the characteristics considered as some index are adequate and to establish realistic limits based on field experience in the materials used as waterproofing liners of reservoirs.

1.2. CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail de recherche, l'évolution du comportement de trois géomembranes polymériques de nature différente a été étudiée : une géomembrane (GMB) en EPDM, une GMB en PVC et une GMB en PEHD. Ces trois GMB font respectivement partie des systèmes d'étanchéité des bassins de rétention d'eau de Barranco de Benijos, San Isidro et El Boquerón. Ces bassins sont situés sur l'île de Tenerife (Espagne) et ont été construits il y a plus de vingt ans.

Pour suivre le vieillissement de ces géomembranes, des prélèvements réguliers des échantillons exposés selon différentes orientations et à différentes profondeurs ont été réalisés. Le suivi des caractéristiques a été réalisé par le CEDEX pendant plus de vingt ans. Ainsi les tendances des modifications réelles du comportement des géomembranes ont pu être identifiées.

Les objectifs prédéfinis au début de ce travail, c'est-à-dire la connaissance de la formulation initiale des GMBs, l'étude des principaux mécanismes de dégradation responsables de la diminution de la durée de vie des GMB, l'influence de leur orientation dans chacun des bassins sur leur vieillissement et la détermination de paramètres permettant d'évaluer la fin de vie des trois matériaux, ont été atteints.

Une grande partie de ce travail de recherche a été consacrée à la détermination de la formulation des GMB neuves. En effet, il est impossible de conclure correctement sur le comportement des matériaux si leur composition initiale n'est pas connue. Une meilleure connaissance de la formulation des GMB permettrait aux équipes de recherche de focaliser leurs travaux sur l'étude du comportement du matériau vieilli « in situ » à différents âges et sur la mise au point d'essais de vieillissements artificiels représentatifs.

La GMB en EPDM d'El Boquerón est sans doute la GMB pour laquelle nous avons le moins d'informations sur l'évolution de son comportement au cours du temps, particulièrement quand elle est immergée dans des bassins de rétention d'eau. En considérant les résultats obtenus dans ce travail, il en ressort que l'allongement à la rupture est une caractéristique importante à prendre en compte pour déterminer la durabilité de cette GMB en EPDM.

La diminution de l'allongement à la rupture de la GMB en EPDM a toujours été attribuée au phénomène de la vulcanisation. En effet, ce processus peut allonger la durée de vie du matériau en diminuant le nombre de sites oxydables du polymère. Cependant, deux phénomènes peuvent limiter la réaction de vulcanisation : D'une part la consommation de certains additifs par le soufre qui, ajouté en grande quantité à la formulation, peut jouer un rôle d'agent oxydant et, d'autre part la perte par extraction et l'oxydation des huiles paraffiniques qui peuvent être à l'origine d'une diminution de l'allongement à la rupture du matériau. En effet les huiles paraffiniques peuvent avoir une fonction de plastifiants dans le polymère.

Dans le bassin d'El Boquerón, l'installation d'une GMB de protection au-dessus de la GMB d'étanchéité a été bénéfique. En effet, elle protégeait la géomembrane qui supportait les tensions de l'installation dans la zone la plus ensoleillée du bassin (zone de couronnement). Ce fait a été démontré par les essais d'allongement à la rupture et de dureté Shore-A qui ont mis en évidence un meilleur comportement de la GMB de 22 ans protégée que celui de la GMB non protégée.

En ce qui concerne le vieillissement de la GMB en PVC, il est apparu qu'un des aspects les plus importants à considérer est la perte de plastifiants. L'étude de la GMB du bassin de Barranco de Benijos pendant 26 ans a mis en évidence une perte progressive des plastifiants initialement présents. L'utilisation de plastifiants de haut poids moléculaire (supérieurs à 400 g/mol) semble importante pour assurer une bonne durabilité de la GMB. En effet, dans le cas de la GMB du bassin de Barranco de Benijos, le plastifiant qui a le moins migré est celui dont le poids moléculaire est le plus élevé : le phtalate de diisodécyle. Deux caractéristiques semblent garantir la bonne durabilité de cette GMB en PVC : la qualité de ses plastifiants, qui a assuré une flexibilité suffisante de la GMB lors de son application, et le bon comportement du textile de renforcement constitué de fibres polyester. Ces deux caractéristiques ont permis de compenser la rigidification du matériau au cours du temps due à la perte de plastifiants.

La GMB en PEHD a montré un comportement satisfaisant au cours des 22 années d'étude. Les principaux antioxydants identifiés ont été des composés phénoliques. Ils ont permis d'éviter une importante dégradation de la GMB due au phénomène d'oxydation. La dégradation du PEHD ne résulte pas de phénomènes isolés et consécutifs mais de la superposition de plusieurs phénomènes. C'est pourquoi, il est difficile d'établir une prédiction fiable et réaliste de la durée de vie de ce matériau.

Après 22 ans de vieillissement, la GMB en PEHD possède toujours des antioxydants, mais le processus d'oxydation en surface a déjà commencé. Les caractéristiques mécaniques n'ont pas été influencées par le vieillissement de la GMB. Cependant, les valeurs de « stress cracking » ou fissuration sous contrainte se sont avérées très inférieures à 50% qui est le seuil minimal recommandé. Ces valeurs pourraient indiquer que la fin de la vie de cette GMB est proche même si aucune fissure superficielle n'est visible.

Les paramètres pertinents à considérer pour déterminer la fin d'une GMB en PEHD seraient : le temps d'induction à l'oxydation, l'indice de carbonyle et le « stress cracking » ou fissuration sous contrainte.

Dans ce travail de recherche, un certain nombre d'indices de vieillissement susceptibles d'évaluer la durée de vie des GMBs ont été déterminés. Cependant, les valeurs limites qui ont été définies semblent trop sévères si on considère que les trois GMB sont toujours en service et continuent à remplir leur fonction d'étanchéité.

L'évaluation du comportement à plus long terme des GMBs doit donc être poursuivie. En effet, elle nécessite de vérifier si les indices de vieillissement sélectionnés sont bien adaptés et d'ajuster leurs valeurs limites pour des utilisations dans les bassins de rétention d'eau, de suivre l'évolution des caractéristiques des trois GMBs.

2. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Las perspectivas acerca de futuras líneas de investigación deben basarse en un mejor conocimiento de los materiales que actúan como barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) especialmente, en su aplicación “in situ” como barrera impermeabilizante en embalses.

Una de las nuevas líneas de investigación que se ha planteado en el CEDEX es la comparativa entre el comportamiento de GMB de PVC, EPDM y PEAD en su aplicación en embalses cubiertos y expuestos. La cubierta de embalses se ha planteado en España con el fin de solventar los problemas debidos a la evaporación del agua en embalses, ocasionada por las altas temperaturas de nuestro país y los grandes niveles de insolación. Sin embargo, existen indicios gracias a los seguimientos llevados a cabo por el CEDEX, de que algunos materiales poliméricos sufren un mayor deterioro cuando el embalse es de tipo cubierto. Este dato es particularmente sorprendente en el PVC, siendo la pérdida de plastificantes muy superior en un embalse cubierto que en un embalse expuesto a la intemperie, debido al “efecto invernadero” que se produce en este tipo de diseño con las condiciones de temperatura y humedad.

Nuevos materiales poliméricos están siendo probados en el campo experimental de El Saltadero (Santa Cruz de Tenerife, España), si bien se observa su comportamiento con respecto a las radiaciones solares, aunque no se encuentran sometidos a las tensiones de la obra. Sin embargo, es interesante poder estudiar nuevas poliolefinas o materiales con nuevos refuerzos expuestos durante varios años, con el fin de determinar si su aplicación en una obra real podría ser factible o no.

Por último, se recomienda continuar con el control periódico de los tres materiales estudiados en este trabajo, las GMB de PVC, PEAD y EPDM instaladas, respectivamente, en el embalse de Barranco de Benijos, San Isidro y El Boquerón, hasta que sea necesaria su reimpermeabilización.

2.1. FUTURE RESEARCH

The perspectives about the future research should be based on the best knowledge of the polymeric geosynthetic barriers which act as waterproofing liner systems, especially in reservoirs, in other words, under field conditions.

One of the new lines of research carried out by CEDEX is the comparison between the PVC GM, the HDPE GM and the EPDM GM when the reservoir is fully exposed to solar radiation and when it is covered. The covered reservoirs are being used due to the high values of evaporation of water, caused by the high temperatures of Spain. However, there are some cases of accelerated ageing if the polymeric material is covered. This is particularly surprising in the case of PVC GM, as the loss of plasticizers is larger in the covered reservoir than in the exposed reservoir. This fact could be due to the greenhouse effect which occurs in these reservoirs linked to both the higher temperatures and humidity.

New polymeric materials are being tested in the experimental field of El Saltadero (Santa Cruz de Tenerife, Spain). The materials are exposed to solar radiation but they do not support the real stress of the hydraulic structure. However, it is interesting to study new polyolefins and materials with new reinforcements exposed over some years and to determine if their application would be worth in a real project.

The last recommendation is to continue the monitoring of the three GMs installed at the Barranco de Benijos reservoir, El Boquerón and San Isidro, until a re-waterproofing will be necessary.

2.2. PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Les perspectives de recherche doivent être basées sur la meilleure connaissance des matériaux qui font la fonction de barrière géosynthétique polymérique, spécialement dans l'application comme barrière d'étanchéité dans les bassins d'eau.

Une des nouvelles lignes de recherche au CEDEX est la comparaison entre le comportement des géomembranes (GMBs) de PVC, EPDM et PEHD dans leur application dans bassins couverts et exposés. La couverture de bassins en Espagne est très utilisée dû aux problèmes d'évaporation d'eau des bassins exposés, dans un pays comme l'Espagne avec des hautes températures et les grands niveaux d'insolation. Grâce à la surveillance des bassins du CEDEX, il a été démontré qu'il y a quelques matériaux polymériques qui souffrent plus de détérioration quand le bassin est couvert que quand le bassin est exposé au soleil. Le cas de la GM de PVC est particulièrement surprenant, parce que la perte des plastifiants est supérieure dans le bassin couvert à celle dans le bassin exposé au rayonnement UV. La raison pourrait être l'effet de serre qui passe à l'intérieur du bassin, pour les hautes températures et la grande humidité.

De nouveaux matériaux sont testés dans le champ expérimental d'El Saltadero (Santa Cruz de Tenerife, Espagne), bien que le comportement aux radiations du soleil puisse être observé, ils ne

sont pas soumis aux contraintes des ouvrages hydrauliques. Pourtant, il est intéressant d'étudier de nouveaux polyoléfines ou de nouveaux matériaux avec de nouveaux renforcements exposés pendant quelques années, dans le but de déterminer si l'application dans un ouvrage en vraie grandeur est possible ou pas.

Finalement, la surveillance des trois GMBs étudiées dans ce travail est recommandée, les GMB de PVC, PEHD et EPDM, installées dans les bassins de Barranco de Benijos, San Isidro et El Boquerón, respectivement.

Anexo
Publicaciones

Anexo: Publicaciones

Este Anexo recoge las principales publicaciones relacionadas con este trabajo. Dichas publicaciones fueron presentadas en revistas especializadas en este tema o en congresos nacionales e internacionales en forma de comunicaciones y ponencias.

1. Long-term performance of EPDM geomembrane in El Boquerón reservoir (Pág. 299)

Este artículo fue publicado en la revista *Geosynthetics International* en el año 2014.

REFERENCIA: Noval, A. M., Blanco, M., Farcas, F., Aguiar, E., Castillo, F. & Touze-Foltz, N. (2014). Long-term performance of EPDM geomembrane in El Boquerón reservoir. *Geosynthetics International*, 21, No. 6, 387–398. [<http://dx.doi.org/10.1680/gein.14.00027>]

ABSTRACT: El Boquerón reservoir (Canary Islands, northern hemisphere) is waterproofed with an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) geomembrane (GM). To evaluate the durability of EPDM GMs in hydraulic applications, the characteristics of the EPDM GM (resin and additives) installed in the El Boquerón reservoir were followed for over 21 years. The results of this study are presented herein and show that, based on measurements of specimens from the north and south slopes of the reservoir, the orientation of the GM influences its ageing, with the north slope in the coronation or crest area ageing the most rapidly. Over the years, the El Boquerón EPDM GM oxidised, which may be the main cause of crosslinking in the EPDM. In turn, crosslinking could be the mechanism behind some of changes observed in the EPDM GM characteristics over time.

In addition, some of the mechanical characteristics of the EPDM GM were influenced by the additives in the formulation; in particular, the loss and oxidation of paraffinic oils. However, despite the age-induced evolution of the mechanical and physicochemical characteristics of the GM, the El Boquerón EPDM GM, after 21 years of exposure, still satisfies the minimum requirements established by French standards for virgin GMs.

2. Influence of orientation on ageing of a reinforced PVC geomembrane (Pág. 322)

Este artículo fue presentado en el congreso internacional “10th International Conference on Geosynthetics” celebrado en Berlín (Alemania) en septiembre 2014. Fue seleccionado para su publicación en las comunicaciones del congreso así como para su presentación de forma oral. Además, este artículo fue seleccionado a nivel internacional como uno de los diez mejores para participar en el concurso de jóvenes miembros de la IGS (International Geosynthetics Society).

REFERENCIA: Noval, A. M., Blanco, M., Castillo, F., Leiro, A., Mateo, B., Giroud, J. P., Aguiar, E., Torregrosa, J. B. & Sánchez, F.J. (2014). Influence of orientation on ageing of a reinforced PVC geomembrane. *Proc. of the 10th International Conference on Geosynthetics*, pp. 8. Berlin, September.

ABSTRACT: The Barranco de Benijos reservoir (Canary Islands, northern hemisphere) is waterproofed with a reinforced PVC geomembrane. The paper presents the results of a study of the influence of orientation on the ageing of the geomembrane based on tests conducted on samples from the north slope and the south slope of the reservoir up to 26 years after geomembrane installation. Data on the evolution of the following properties are presented: Plasticizer content, thicknesses, foldability at low temperature, tensile properties, dynamic and static puncture, and seam strength. Furthermore, microanalyses were performed using: reflection optical microscopy, scanning electron microscopy and X-Ray. The results obtained show significant differences between north and south samples. From these results, it is estimated that the PVC geomembrane deterioration was 1.2 to 1.25 times faster on the north slope than on the south slope. The study also shows that the end of the service life of the considered reinforced PVC geomembrane can be expected at a plasticizer content of 15% or less.

3. Long-term performance of the HDPE GM at the “San Isidro” reservoir (Pág. 337)

Este artículo fue presentado en el congreso internacional “10th International Conference on Geosynthetics” celebrado en Berlín (Alemania) en septiembre 2014. Fue seleccionado para su publicación en las comunicaciones del congreso así como para su presentación de forma oral.

REFERENCIA: Noval, A. M., Blanco, M., Castillo, F., Leiro, A., Mateo, B., Zornberg, J. G., Aguiar, E., Torregrosa, J. B. & Redón, M. (2014). Long-term performance of the HDPE geomembrane at the “San Isidro” reservoir. *Proc. of the 10th International Conference on Geosynthetics*, pp. 8. Berlin, September.

ABSTRACT: The long-term performance of the high density polyethylene geomembrane used as waterproofing system of the “San Isidro” reservoir (Canary Islands, Spain) is described in this paper. The geomembrane characteristics and its behaviour with time are evaluated. This includes interpretation of tests to quantify the geomembrane thicknesses, tensile properties, tear resistance, dynamic and static puncture, foldability at low temperature, and seam strength. In addition, microscopy techniques, X-rays microanalysis, carbon black, crystallinity, density and oxidation induction time tests were carried out. Overall, the long-term test results indicate a very good performance of exposed HDPE geomembrane installed at a subtropical climate location.

Long-term performance of EPDM geomembrane in El Boquerón reservoir

A. M. Noval¹, M. Blanco², F. Farcas³, E. Aguiar⁴, F. Castillo⁵ and N. Touze-Foltz⁶

¹*Junior Researcher (PhD candidate) in Materials Science and Engineering, Central Laboratory of Structures and Materials, CEDEX, 28014, Madrid, Spain, Telephone: +34 913357560; Telefax: +34/ 913357422; E-mail: Ana.M.Noval@cedex.es*

²*Head of the Material's Department of the Central Laboratory of Structures and Materials, CEDEX, 28014, Madrid, Spain, Telephone: +34 913357442; Telefax: +34 913357422; E-mail: Manuel.Blanco@cedex.es*

³*HDR, Senior Researcher of the Materials and Structures Department, Ifsttar, F-77447, Champs sur Marne, Marne-la-Vallée Cedex 2, France, Telephone: +33 (0)181668414; Telefax: +33 (0)181668514; E-mail: Fabienne.Farcas@ifsttar.fr*

⁴*Manager of BALTEN, 38009, Santa Cruz de Tenerife, Spain, Telephone: +34 922237760; Telefax: +34 922237762; E-mail: e.aguiar@balten.es*

⁵*Head of the Organic Material's Division of the Central Laboratory of Structures and Materials, CEDEX, 28014, Madrid, Spain, Telephone: +34 913357453; Telefax: +34 913357422; E-mail: Francisca.Castillo@cedex.es*

⁶*Head of the Geosynthetics Laboratory, Hydrosystems and Bioprocesses Research Unit, Irstea, 92761, Antony Cedex, France, Telephone: +33 (0)140966039; Telefax: +33 (0)140966270; E-mail: nathalie.touze@irstea.fr (corresponding author)*

Received 18 July 2014, revised 21 October 2014, accepted 21 October 2014

ABSTRACT: El Boquerón reservoir (Canary Islands, northern hemisphere) is waterproofed with an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) geomembrane (GM). To evaluate the durability of EPDM GMs in hydraulic applications, the characteristics of the EPDM GM (resin and additives) installed in the El Boquerón reservoir were followed for over 21 years. The results of this study are presented herein and show that, based on measurements of specimens from the north and south slopes of the reservoir, the orientation of the GM influences its ageing, with the north slope in the coronation or crest area ageing the most rapidly. Over the years, the El Boquerón EPDM GM oxidised, which may be the main cause of crosslinking in the EPDM. In turn, crosslinking could be the mechanism behind some of changes observed in the EPDM GM characteristics over time.

In addition, some of the mechanical characteristics of the EPDM GM were influenced by the additives in the formulation; in particular, the loss and oxidation of paraffinic oils. However, despite the age-induced evolution of the mechanical and physicochemical characteristics of the GM, the El

Boquerón EPDM GM, after 21 years of exposure, still satisfies the minimum requirements established by French standards for virgin GMs.

KEYWORDS: Geosynthetics, Geomembrane, Waterproofing, EPDM, Durability, Water reservoir

REFERENCE: Noval, A. M., Blanco, M., Farcas, F., Aguiar, E., Castillo, F. & Touze-Foltz, N. (2014). Long-term performance of EPDM geomembrane in El Boquerón reservoir. *Geosynthetics International*, 21, No. 6, 387–398. [<http://dx.doi.org/10.1680/gein.14.00027>]

1. INTRODUCTION

A geosynthetic barrier (GBR) is defined in EN ISO 10318 (AENOR 2006) as “a low-permeability geosynthetic material, used in geotechnical and civil engineering applications with the purpose of reducing or preventing the flow of fluid through the construction”. GBRs are classified into three categories according to the material that fulfills the barrier function: clay geosynthetic barrier (GBR-C) when the barrier function is fulfilled by clays; bituminous geosynthetic barrier (GBR-B) when the barrier function is fulfilled by bitumen; and polymeric geosynthetic barrier (GBR-P) when the barrier function is fulfilled by a polymer.

The International Geosynthetics Society (IGS) defines a geomembrane (GM) as ‘a planar, relatively impermeable, polymeric (synthetic or natural) sheet used in civil engineering applications’ (IGS 2009). The term ‘geomembrane’ is considered to be a synonym for GBR-P or GBRB because the main function of both is waterproofing. Hereinafter, the term ‘geomembrane’ is used to refer to GBR-P. GMs are used around the world in civil engineering applications, notably for landfills, reservoirs, dams, canals, or tunnels, which are excellent examples of GMs used in waterproof liner systems.

Polymeric GMs can be divided into different groups depending on the type of polymer used. Thermoplastic, thermoplastic rubbers and elastomers are the main types of polymeric GMs. One polymer used in polymeric GMs is the elastomer ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), which was used in the GM that constitutes part of the waterproof-liner system of El Boquerón reservoir in the Canary Islands (Tenerife, Spain). This paper analyses 21 years of observations of this waterproof liner system.

In Spain, the EPDM GM is one of the most widely used polymeric GMs for waterproofing reservoirs (Blanco et al. 2008, 2012a, 2013), along with plasticised poly(vinyl chloride) (PVC-P) and high-density polyethylene (HDPE) GMs. To assess GM durability over time, the characteristics of various GMs installed in several reservoirs across Spain have been monitored by the ‘Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas’ (CEDEX, Spain) (Blanco et al. 2012b).

On the one hand, PVC-P and HDPE GMs have a long history in hydraulic applications, and numerous studies address the evolution of their characteristics over time (Cazzuffi 1998, 2014; Girard et al. 2002; Newman et al. 2002; Carreira and Tanghe 2008; Baldauf et al. 2012; Blanco et al.

2012a). On the other hand, EPDM GMs are relatively new for this application. The main studies that focused on the durability of this material involved accelerated-ageing measurements in the laboratory (De Paoli and Geuskens 1988; Rezende et al. 1990; Paroli et al. 1991; Ning et al. 2014) and the use of EPDM for other applications, especially automotive (Delor-Jestin et al. 2000; Pistor et al. 2010). For this reason, the CEDEX, the “Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l’Aménagement et des Réseaux”, and the “Institut National de Recherche en Sciences et Technologies pour l’Environnement et l’Agriculture” (Irstea) have collaborated in this work to investigate the EPDM GM installed in the El Boquerón reservoir and, in particular, to analyse how its characteristics evolve over time.

An EPDM GM consists of three monomers: ethylene, propylene, and diene. The backbone carbon-chain structure is made of ethylene (50–70%) and propylene (30–50%), which form a chemically saturated stable polymer backbone that endows the material with excellent resistance to heat, ozone, oxidation and weather ageing. However, unless these polymer chains are crosslinked, they can move independently. To promote crosslinking, a diene is added during polymerization to obtain reactive saturation sites with which to crosslink and maintain the saturated backbone structure. The most commonly used diene is 5-ethylidene-2-norbornene (ENB) in concentrations of 2–10%. The sensitivity of the ENB site is very useful for subsequent crosslinking by sulfur. ENB is well known to be very sensitive to oxidation, and it is generally accepted that photo- and thermo-oxidation starts on the ENB moiety and eventually reaches the ethylene-propylene units (Delor-Jestin et al. 2000). Therefore, oxidation may be considered as the major degradation pathway in EPDM GMs, with the degradation rate depending mainly on the concentration of carbon–carbon double bonds, tertiary carbons and impurities (De Paoli and Geuskens 1988). The process of oxidation involves the combination reactions of carbon chains (i.e. crosslinking) which prevails over the cleavage reaction of the principal carbon chain. The result is a decrease in molecular mobility and an increase in molecular mass (Kumar et al. 2004).

To determine the durability of EPDM GMs in hydraulic applications, this work analyses the evolution over 21 years of the characteristics of the EPDM GM (resin and additives) installed in the reservoir of El Boquerón (Tenerife, Spain). During this time, EPDM GM samples were taken periodically from both the north and south slopes in the crest area (an area that was exposed to solar radiation). Section 3 describes the measurements made to analyse the temporal evolution of the mechanical and physicochemical characteristics of this EPDM GM.

2. EL BOQUERÓN RESERVOIR

2.1. LOCATION AND CLIMATE

The Canary Islands are located off the northwest coast of Africa. Their climate is influenced by the trade winds that approach the islands from the northeast and are comparatively cool and wet.

The Canary Islands have a subtropical climate, with long warm summers and moderately warm winters. The average temperature on Tenerife is 21.3 °C, with only minor fluctuations between the average temperatures of winter and summer (18.9 and 23.5 °C, respectively).

The maximum ultraviolet (UV) index for clear weather on the Canary Islands is between 6.5 and 8.5, which is relatively high on a scale from 0.5 (low UV) to 14.5 (extreme UV) (UNEP/GRID OzoneAction Branch & UNEP/GRID-Arendal 2007).

2.2. EL BOQUERÓN RESERVOIR

El Boquerón reservoir (Figure 1a) is in the area of Valle de Guerra, in the municipality of La Laguna on the north side of the island of Tenerife. The technical characteristics of the reservoir are presented in Table 1. The reservoir was constructed and lined in 1992.



Figure 1. Ariel view of El Boquerón Reservoir waterproofed with EPDM GM (a) and geomembrane sampling on the north slope (b).

Table 1. Characteristics of El Boquerón reservoir.

Location	La Laguna, Tenerife
Capacity (m ³)	51 747
Height (m)	11.0
Perimeter (m)	376.7
Crest perimeter (m)	340.7
Type of geomembrane	EPDM
Geomembrane thickness (mm)	1.50
Quantity of geomembrane (m ²)	8991

2.3. EPDM GEOMEMBRANE

El Boquerón reservoir was lined with a 1.50 mm thick EPDM GM. Although the initial composition of the EPDM GM of El Boquerón is unknown, EPDM GMs typically consist of 25–30% by mass of synthetic rubber (ethylene, propylene and diene), 20–40% of extender oils and fillers, 20–40% of carbon black and 1–5% of other additives such as antioxidants and/or stabilisers (Koerner et al. 2005).

3. EXPERIMENT

Initially, the relevant initial characteristics of the EPDM GM were determined and they are used herein as benchmarks. To evaluate the evolution of the mechanical characteristic of the EPDM GM installed in El Boquerón reservoir, samples were taken periodically from both the north (Figure 1b) and south slopes of the reservoir and subjected to mechanical tests. The mechanical characteristics of a GM are always related to its physicochemical characteristics, so changes at the molecular and micromolecular level also affect the macromolecular characteristics (e.g. mechanical properties). Thus, the physicochemical characteristics of the polymer and their additives were also examined. In addition, 21 years after the GM was installed, the flow through it was quantified as per EN 14150 (AFNOR 2006). These measurements are described in Sections 3.1 to 3.11.

3.1. THICKNESS

Over the 21 year period of observation, specimen thicknesses of specimens from both the north and the south slopes of the EPDM GM were measured with a micrometer (Mitutoyo Elecont, model EA-3) as per EN 1849-2 (AENOR 2010). The average of ten such measurements was used as the final result.

3.2. TENSILE CHARACTERISTICS

The tensile characteristics of the GM specimens of El Boquerón were measured over the 21 years of exposure as per the standard EN ISO 527-3 (AENOR 1996) by using a dynamometer INSTRON (model 1195). The displacement speed used for these measurements was 500 mm/min. The measured tensile characteristics in the machine direction are presented below. These measurements made it possible to study the strength at break and elongation at break of the GM as a function of time.

3.3. SHORE-A HARDNESS

The Shore-A hardness of El Boquerón GM specimens were measured over the 21 year period as per the standard ISO 7619-1 (AENOR 2011a) by using a Zwick durometer. Each complete measurement involved measuring five individual specimens, with each individual measurement lasting 15 s.

3.4. DYNAMIC AND STATIC PUNCTURE RESISTANCE

The resistance to dynamic puncture is a useful parameter for evaluating the capacity of a GM to resist puncture by stones or pebbles in the reservoir area or by foreign objects that may be thrown into the reservoir by vandals. This test was performed as per the standard EN 13361 (AENOR 2013b). A GM passes this test if it is not perforated after dropping a 0.5 kg plunger five times into a

hemisphere, 12.7 mm in diameter, from a height of 350 mm, with the hemisphere placed on the GM with its concave surface upward. The presence of a puncture was determined by a watertight test.

The static puncture resistance and also the displacement of the plunger before perforation were measured as per UNE 104317 (AENOR 2011b). This measurement method was developed by CEDEX and is now part of the standards applied by AENOR (Spanish organisation of normalisation and certification) (Blanco et al. 1996).

3.5. FOLDING AT LOW TEMPERATURE

EPDM GM specimens were folded at low temperatures as per EN 495–5 (AENOR 2013a). This test involved maintaining the specimens at -55 °C for 5 h, after which the specimens were folded to an angle of 180° and held at this angle for 3 s. The specimens were subsequently inspected for any evidence of cracks, fissures or any other signs of surface imperfections.

The temperature used for the folding tests depends on the GM material and its macromolecular characteristics. Thus, the objective of this test is to assess the suitability of the material, not to reproduce the temperature conditions to which the GM was subjected to during its service life.

3.6. PEEL RESISTANCE

Peel resistance was measured to check the seams of the reservoir. For these measurements, the two pieces joined by the seam had to be large enough to be clamped adequately in the measurement equipment. These measurements were made with an INSTRON dynamometer (model 1195) as per EN 13361 (AENOR 2013b). The displacement speed for these measurements was 100 mm/min.

3.7. MEASUREMENT OF FLOW THROUGH GEOMEMBRANE

The flow measurement was first developed in France (Eloy-Giorni 1993; Pelte 1993; Durin et al. 1998; Lambert and Touze-Foltz 2000; Touze-Foltz 2012) to quantify flows through GMs that were linked to applications involving a hydraulic gradient. This work led to a French standard and later to a European standard (EN 14150; AFNOR (2006)) for measuring the steady-state liquid flow through GMs. By using this method and the associated apparatus, the flow can be accurately measured down to $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2$ per day.

The two-part cell described in EN 14150 (Figure 2) is made of stainless steel because it must resist oxidation during long-term immersion (AFNOR 2006). Hydraulic pressure may be applied over each part of the cell cavity. A porous disc placed in the downstream cavity prevents deformations of the GM.



Figure 2. Stainless-steel cell and pressure-volume controllers to measure flow through GMs.

The cell was designed to clamp and hold specimens without creating any leaks at the interface between specimen and cell. No tightening system is necessary; clamping between flat surfaces is usually sufficient. The minimum diameter of the measuring chambers is 0.2 m, and the cell is equipped with an inlet and outlet to allow liquid to transit the cell. Finally, each section contains a flushing valve.

The volume of GM specimens was measured by using a pressure–volume controller. This device applies a constant pressure to the specimen while measuring the volume. It consists of a cylinder through which a piston slides. A numerically controlled motor drives the piston to apply the desired pressure, which is measured by a pressure sensor. Displacement of the piston corresponds to changing the volume of the liquid. For virgin GMs, most flows are less than $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2$ per day per day.

To validate the measurement, the upstream and downstream flows were compared. Theoretically, these flows should be the same but, in practice, this is rarely the case for GMs (Touze-Foltz 2012). For flows greater than or equal to $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2$ per day, upstream and downstream flows were considered equal if the difference between them was less than 10% of the upstream flow.

When the results of flow measurements performed according to the prescribed method were less than the sensitivity of the method, the flow was set to $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2$ per day.

3.8. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

The microscopic structure of the GMs was determined by using scanning electron microscopy (SEM) at x90 and x900 magnifications and following the experimental method given by Soriano et al. (2012). Briefly, polymeric specimens, which are electrical insulators, were metalised by sputtering a 100 to 200 μm layer of gold palladium. This task was done automatically with an Emitech metaliser (model K550). The SEM image was acquired with a ZEISS SEM (model EVO 50) equipped with an Oxford Instruments dispersive X-ray spectrometer (model INCA Pentafet X3).

3.9. EXTRACTION OF ADDITIVES FROM EPDM

Additives were extracted from El Boquerón EPDM GM specimens to quantify the additives contained in the GM formulation and to identify them if possible. Only specimens with 15, 18, 20 and 21 years of exposure from both the north and south slopes could be analysed. The analysis procedure called for 5.00 mg of GM to be cut into approximately 1 mm³ 1 mm pieces to be added to 200 ml of dichloromethane (CH₂Cl₂). Additives were extracted by using the reflux method for a period of 48 h at 39.8 °C.

After extraction, the specimens were filtered and weighed again to determine if any weight loss occurred. The initial and final mass of the specimens (i.e. the mass before and after reflux extraction) were used in the following equation to quantify the extracted additives

$$C_A (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} (100\%) \quad (1)$$

In Equation 1, C_A is the content of additives (dimensionless), m_i is the initial mass of the EPDM GM specimen (kg), and m_f is the final mass of the EPDM GM specimen (kg).

3.10. ULTRAVIOLET-VISIBLE SPECTROSCOPY

UV-visible (UV-Vis) spectroscopy was used to determine the presence of chromophoric groups in extractions from El Boquerón EPDM GM specimens. These chromophores could be antioxidants, additives, or impurities. These measurements were made in transmission mode with a Perkin Elmer Lambda 5 spectrometer equipped with an integrating sphere. Extraction solutions were measured in 10 mm pathlength quartz cells. All spectrophotometric measurements were done between 190 and 400 nm with a bandwidth of 2 nm and a scan speed of 400 nm/min. The extraction solutions consisted of a 1/10 dilution of extracted compounds in CH₂Cl₂. The concentration of extracted compounds was calculated by using the Beer Lambert law

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \ell C, \quad (2)$$

where A_λ is the dimensionless absorbance at wavelength λ , ϵ_λ is the molar absorptivity at λ (L mol⁻¹ cm⁻¹), ℓ is the cell *path length* (cm), and C is the concentration of compounds in the solution (mol/L).

3.11. FOURIER TRANSFORM INFRARED ATTENUATED TOTAL REFLECTION SPECTROSCOPY

Fourier transform infrared attenuated total reflection spectroscopy (FTIR-ATR) was used to identify some of the components in the extraction solutions. The identification is based on the presence of absorption bands that are characteristic of different organic groups. This approach allows the degree of oxidation of the resin and some of the additives in the resin were evaluated. The analysis was done with a Nicolet Impact 380 spectrometer combined with an ATR Diamant

Durascope. The spectra were acquired after solvent evaporation and had a resolution of 4 cm^{-1} . The resulting spectra were analysed with Omnic 3.1 (Thermo Fisher Scientific).

4. RESULTS AND ANALYSIS

The results of the initial measurements (i.e. measurements done when the GM was initially installed) indicate that the El Boquerón EPDM GM initially satisfied the minimum requirements established for these types of GMs in the Reservoirs Handbook (MARM 2010) published by CEDEX upon a request from the Spanish Ministry of Ambient, Rural, and Marine Environment (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino). The results of the measurements described in Section 3 are presented in Sections 4.1 to 4.10.

4.1. THICKNESS

Figure 3 shows the measured GM thicknesses. Although the results show some scatter during the initial 3 year or so, over the 21 year period, specimens collected from the north slope were consistently thinner than those collected from the south slope. The thickness of the EPDM GM tended to decrease linearly with time.

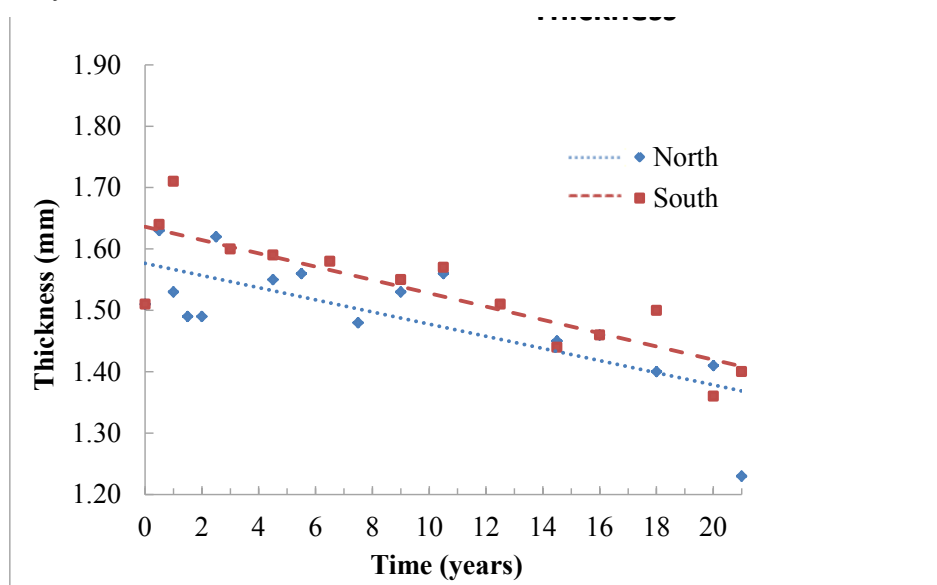


Figure 3. GM thickness as a function of time for north- and south-slope specimens.

4.2. TENSILE CHARACTERISTICS

The tensile strength at break did not change significantly for either the north- or south-slope specimens (Figure 4), whereas the elongation at break decreased noticeably (Figure 5). The elongation at break of north-slope specimens was less than that of the south-slope specimens.

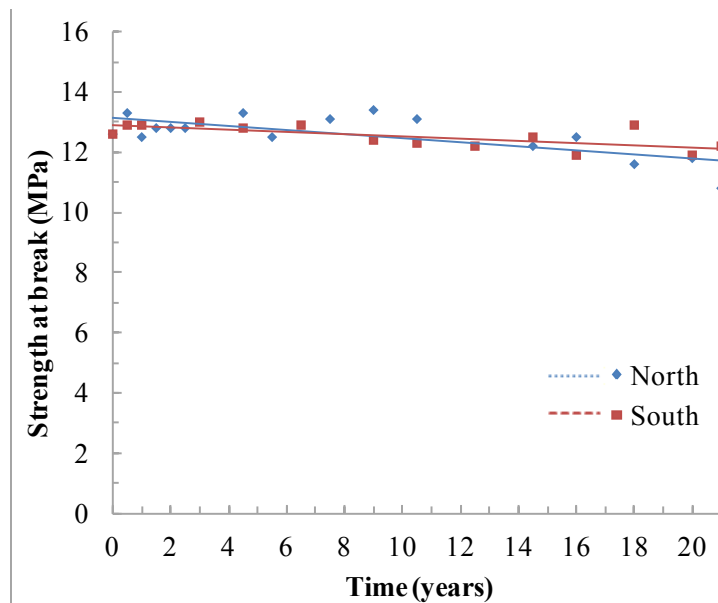


Figure 4. Strength at break as a function of time for north- and south-slope specimens.

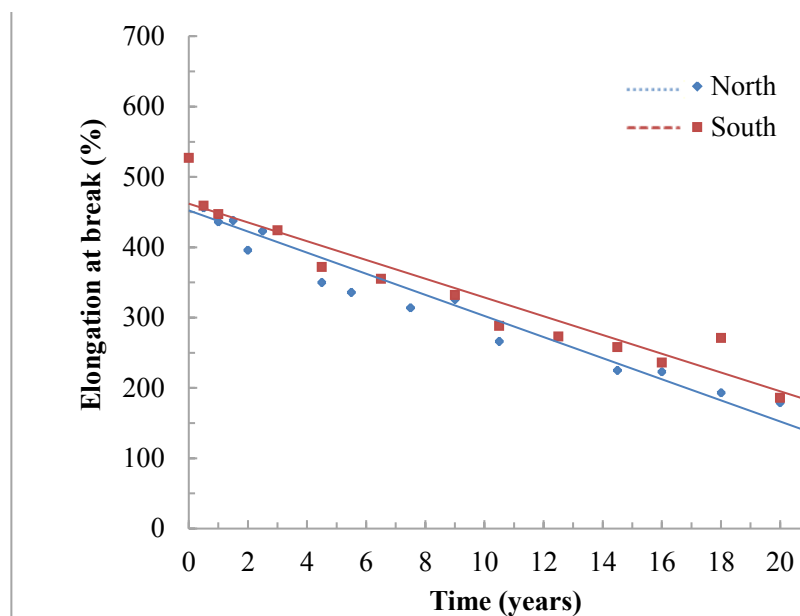


Figure 5. Elongation at break as a function of time for north- and south-slope specimens.

After 21 years of exposure, the elongation at break of the EPDM GM decreased from 527% in the original specimens (from both the north and south slopes) to 212% in south-slope specimens and 138% in north-slope specimens. These data are significant because the elongation determines the ability of a GM to adapt to differential settling and irregularities in the soil. Therefore, in the field, elongation defines the GM tensile strength.

4.3. SHORE-A HARDNESS

The Shore-A hardness increased with time, as shown in Figure 6. It was slightly higher for the north-slope specimens. The average Shore-A hardness of north-slope specimens with over 21 years of service life was 82; for south-slope specimens with over 21 years of service life, the average Shore-A hardness was 79.

4.4. DYNAMIC AND STATIC PUNCTURE RESISTANCE

All specimens, regardless of age, satisfied the requirements for resistance to dynamic puncture because none of the specimens were punctured in the impact area, as verified by watertight measurements (Blanco et al. 2012d). The resistance to dynamic puncture improved for longer service life in the elastomeric EPDM GM (from 350 to 500 mm). In general, the height from which a plunger can drop without damaging a GM decreases over time in thermoplastic materials. However, for the EPDM GM, the drop height exceeded 500 mm at 2 years after installation, which is similar to results for thermoplastic materials (Blanco et al. 2012a).

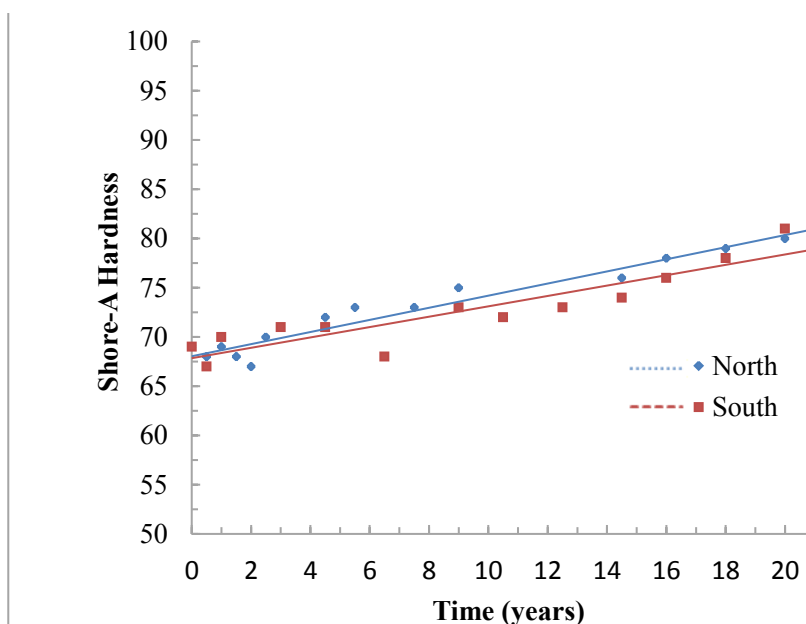


Figure 6. Shore-A hardness of EPDM GM as a function of time for north- and south-slope specimens.

As shown in Figure 7, the puncture resistance increased slightly with time. However, as shown in Figure 8, the plunger displacement before perforation decreased with time. Even after 21 years of service life, the plunger displacement (24 mm for north-slope specimens and 28 mm for south-slope specimens) was still greater than the result obtained for thermoplastic GMs (Blanco et al. 2012c). Blanco et al. (2012c) found that, for north-slope specimens of a PVC-P GM, the plunger displacement before perforation was less than 12 mm after 20 years of service life.

4.5. FOLDING AT LOW TEMPERATURE

Based on the low temperature folding tests, none of the El Boquerón EPDM GM specimens showed any evidence of cracks, fissures, or other sign of surface imperfections.

4.6. PEEL RESISTANCE

Figure 9 shows the results for peel resistance. The results were relatively variable, especially during the first few years. The peel resistance increased slightly over time; for south-slope

specimens it was consistently greater than that for north-slope specimens based on a linear fit to the data. This time-averaged peel resistance of the south-slope (north-slope) specimens is 56 N/50 mm (61 N/50 mm).

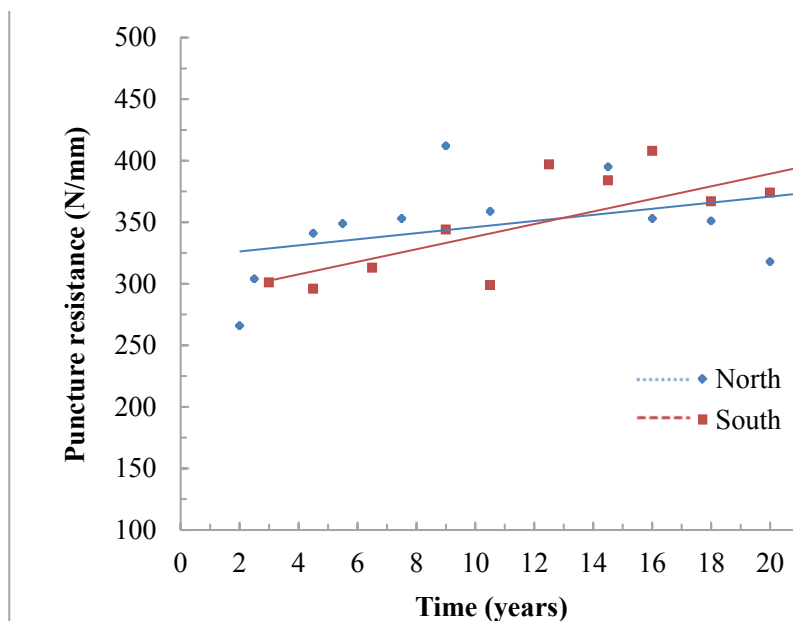


Figure 7. EPDM GM puncture resistance as a function of time for north- and south-slope specimens.

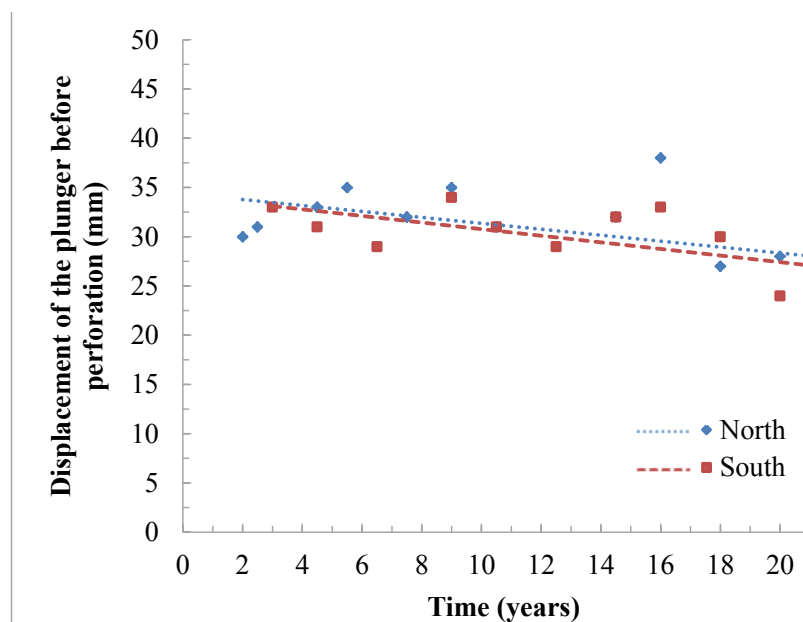


Figure 8. EPDM GM displacement of plunger as a function of time for north- and south-slope specimens.

4.7. FLOW MEASUREMENT

The upstream and downstream flows measured through El Boquerón EPDM GM specimens were less than 10^{-6} m³/m² per day (9.3×10^{-7} and 8.9×10^{-7} m³/m² per day). This result is similar to that obtained for virgin EPDM GMs. The El Boquerón EPDM GM thus satisfies the minimum requirements established in France for GMs, which requires the flow through a GM to be less than 10^{-5} m³/m² per day (AFNOR 2013).

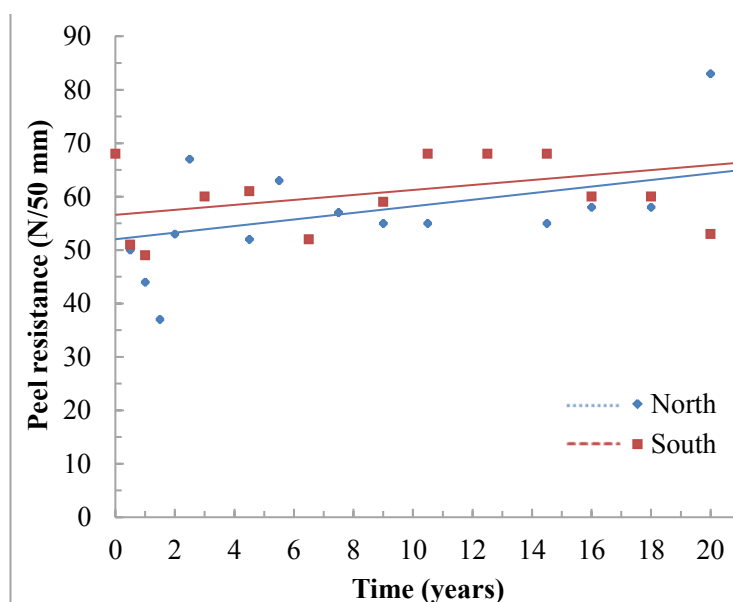


Figure 9. EDPM GM peel resistance as a function of time for north- and south-slope specimens.

4.8. SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Figure 10 presents microphotographs at $\times 90$ magnification of four specimens; two taken from the north slope and two from the south slope after 20 and 21 years of exposure. The evolution in ageing in both specimens is apparent; the microphotograph of the older specimens shows more evidence of microcracks. In addition, the surfaces of the north-slope specimens had more microcracks than those of the south-slope specimens.

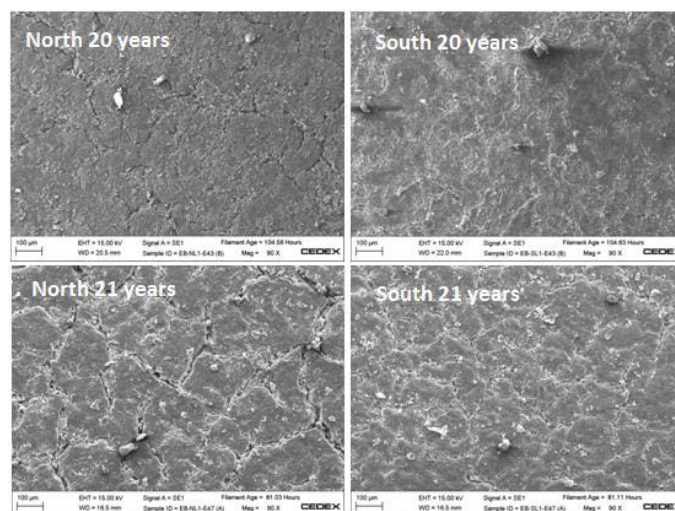


Figure 10. Microphotographs at $\times 90$ magnifications of north- and south-slope specimens.

4.9. QUANTIFICATION OF GEOMEMBRANE EXTRACTIONS

Figure 11 shows the additive content as a function of time for north- and south-slope specimens: the evolution of the additive content is similar for the two sets of specimens. After 15 years of exposure, the additive content was about 23% whereas, after 21 years of exposure, the additive content had fallen to about 20%.

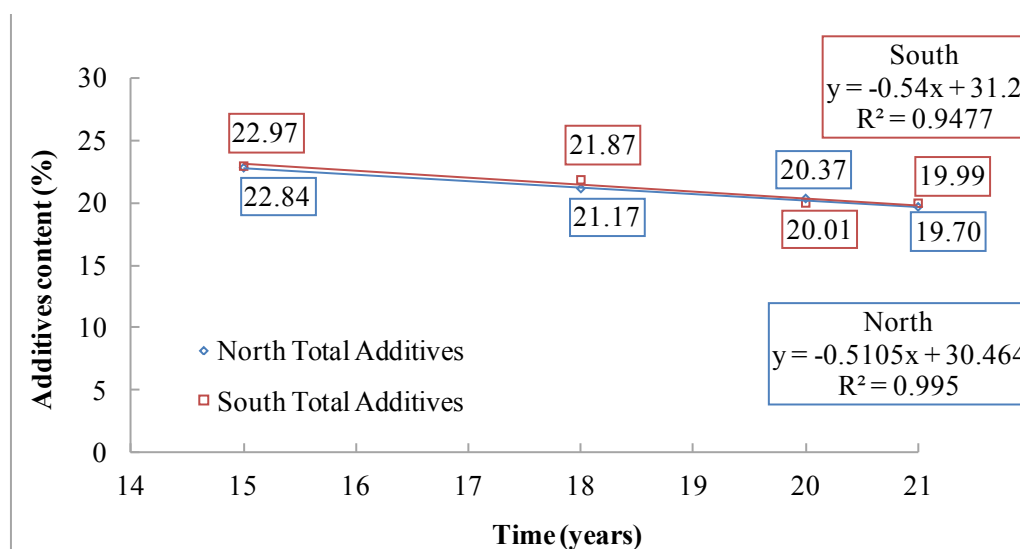


Figure 11. EDPM GM additive content as a function of time for north- and south-slope specimens.

4.10. ANALYSIS OF ADDITIVES FROM EXTRACTION SOLUTION

4.10.1. UV-visible spectroscopy

All the extractions had a characteristic yellow colour, which was more intense for shorter exposure times. The UV spectra of the extraction solutions have absorbance bands around 260 to 265 nm. Figures 12 and 13 show UV spectra of extraction solutions from both the north and the south-slope specimens. The data show that the 260-265 nm absorbance band was relatively similar at 15, 20 and 21 years for the north-slope specimens and at 15, 18 and 21 years for the south-slope specimens. Note that all the concentrations of extraction are considered to be the same. However, the spectra indicate that the extraction solutions from the 18 year, northslope specimen and from the 20 year, south-slope specimen have a lower additive concentration than the other specimens.

4.10.2. Identification of additives by Fourier transform infrared attenuated total reflection

Figure 14 shows an FTIR-ATR spectrum of the extraction solution of the 21 year north-slope specimen. The attribution of these absorption bands is given in Table 2. The 1650–1800 cm^{-1} absorption band was characteristic of the carbonyl group ($\text{C}=\text{O}$) and indicates oxidation of the extracted compounds.

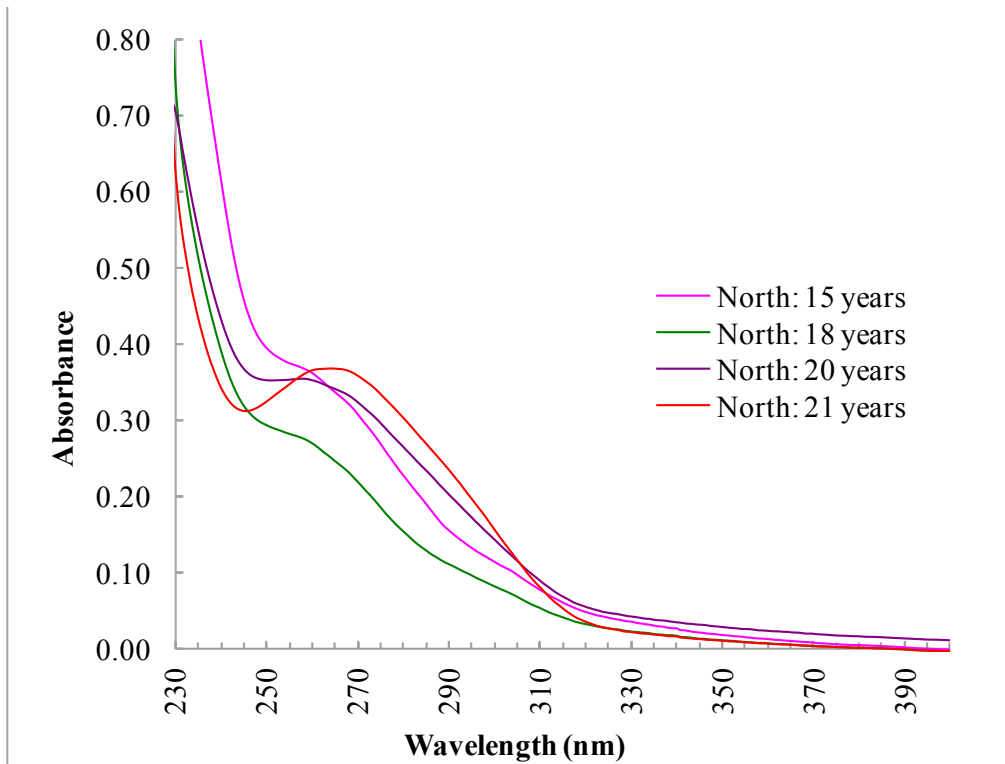


Figure 12. UV spectra of extraction solutions from north-slope specimens of EPDM GM.

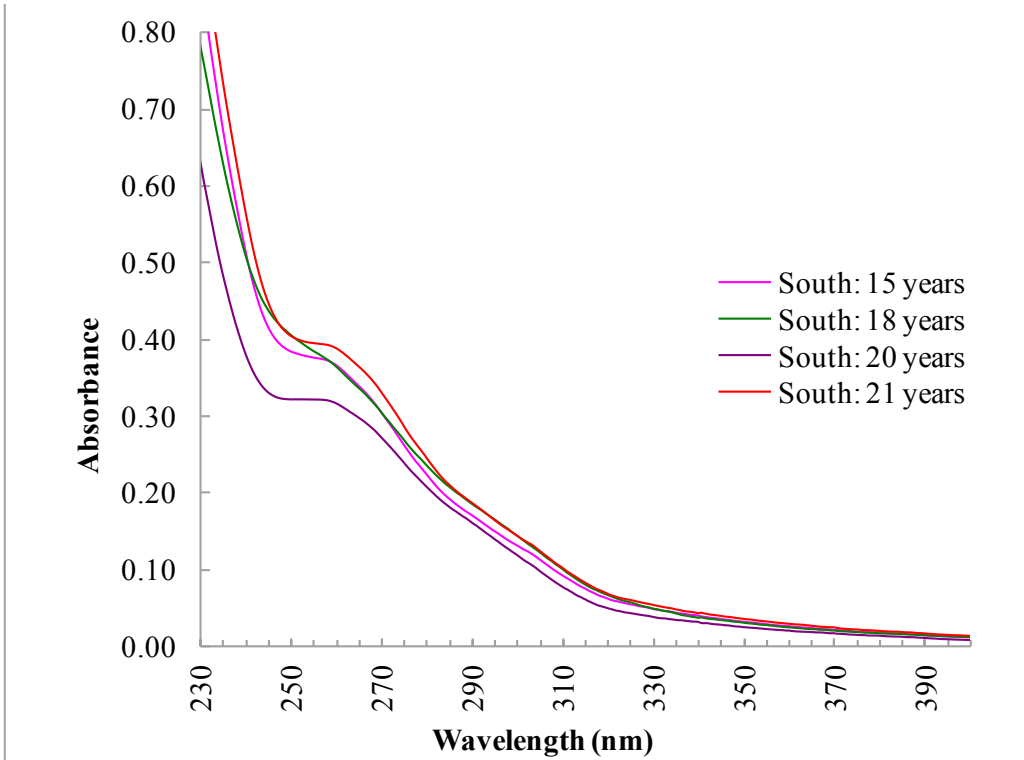


Figure 13. UV spectra of extraction solutions from south-slope specimens of EPDM GM.

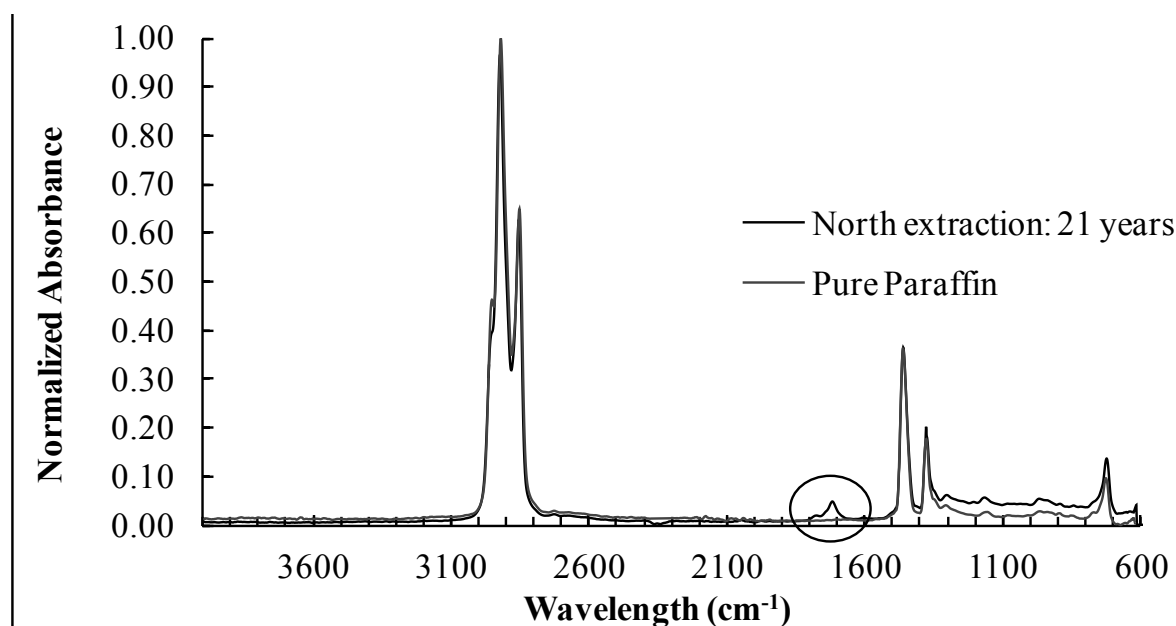


Figure 14. FTIR-ATR spectrum of pure paraffin compared with FTIR-ATR spectrum of extraction solution from 21 y EPDM GM.

Table 2. Absorption bands of north-slope specimen after 21 y of service life.

Wave number (cm ⁻¹)	Chemical group
2850–3000	$\nu_{\text{elongation}}$ CH ₂ (ethyl) and $\nu_{\text{elongation}}$ CH ₃ (methyl)
1375	ν_{rocking} CH ₃ (methyl)
1455	ν_{rocking} CH ₂ (ethyl)
1650–1800	ν C=O (carbonyl)
720	ν_{rocking} CH ₂ for (CH ₂) _n with $n \geq 4$
ν : Elongation and rocking vibrations	
δ : Deformation vibrations	

Many types of oils are used to formulate EPDM, such as paraffinic, naphthenic and aromatic oils (Pistor et al. 2010). The FTIR-ATR analysis identified all compounds extracted from the EPDM of the 21 year El Boquerón EPDM GM (both north- and south-slope specimens) primarily as paraffinic oils (Figure 14). To quantify the degree of oxidation of the extracted oils, the carbonyl index I_{CO} was calculated. For this study, I_{CO} was calculated as the ratio of the integrated carbonyl absorption band (1650–1800 cm⁻¹) to that of the integrated CH₂ and CH₃ stretching bands from aliphatic chains (2850–3000 cm⁻¹)

$$I_{\text{CO}} (\%) = \frac{\text{Area of the carbonile band centered around 1650 and 1800 cm}^{-1}}{\sum \text{Area of the spectral bands between 2850 and 3000 cm}^{-1}} (100\%), \quad (3)$$

where I_{CO} is the dimensionless carbonyl index. The carbonyl index I_{CO} of the paraffinic oils extracted from the EPDM GM was greater for compounds extracted from north-slope specimens than for those extracted from south-slope specimens (Figure 15). Therefore, paraffinic oils from the north-slope were more oxidised than those from the south slope. The evolution of the carbonyl index is similar for north- and south-slope specimens.

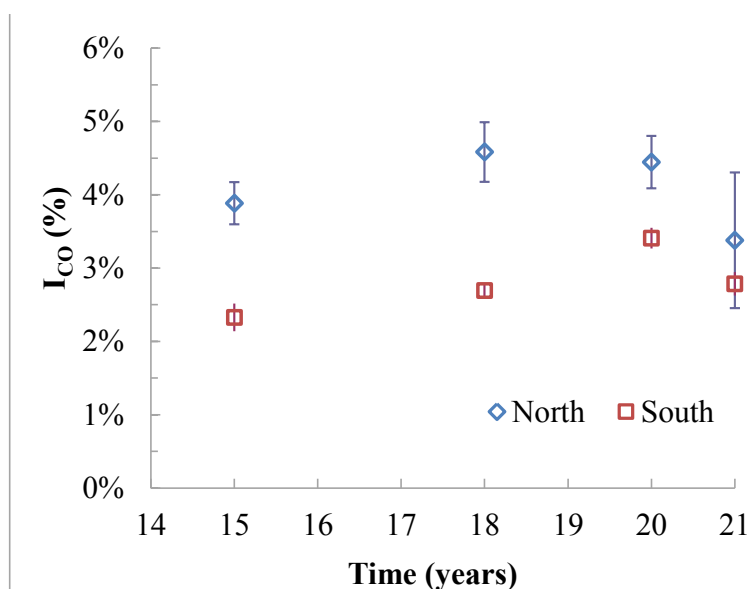


Figure 15. Carbonyl index I_{CO} from compounds extracted (mainly paraffinic oils) from EPDM GM.

5. DISCUSSION

5.1. COMPARISON OF NORTH- AND SOUTH-SLOPE GEOMEMBRANES

The measurement results reveal that the north-slope specimens were more deteriorated than the south-slope specimens. This result is attributed to the fact that El Boquerón reservoir is located in the northern hemisphere (Canary Islands) so the north slope of the reservoir faces towards the equator. As a result, the north-slope is subjected to a higher intensity of solar radiation (infrared and UV) than the south slope. The combination of infrared and UV radiation accelerates polymer deterioration by thermo- and photo-oxidation mechanisms, respectively.

The decrease in thickness over 21 years of monitoring (Figure 3) reveals these different rates of deterioration, which may be attributed to different rates of ageing of the synthetic resin and to the loss of additives. The rate of additives loss (especially paraffinic oils) was very similar for both the north and south slopes, as shown in Figure 11 in which the additive content is quantified by using the differences in specimen mass before and after the extraction of additives. Thus, the different rates of ageing of the synthetic resin from the north and south slopes is considered to be the major factor leading to the different thicknesses between north- and south-slope specimens. During oxidation, some short chains that do not crosslink were extracted, explaining the decrease in thickness. Consequently, the different rates of ageing between the north- and south-slope specimens is likely related to the oxidation process, which proceeded at a faster rate for the north slope than for the south slope because the north slope is exposed to a greater intensity of solar radiation than the south slope.

In addition, the SEM microphotographs reveal some differences in the superficial ageing of the GM: the microcracks in the north-slope specimens were larger than those in the south-slope specimens (Figure 10).

The mechanical characteristics of the El Boquerón EPDM GM were determined primarily by the fact that the north slope of the reservoir aged more rapidly than the south slope, which resulted in noticeable differences in the results for elongation at break (Figure 5) and for Shore-A hardness (Figure 6) between the north and south slopes. Conversely, the resistance to dynamic puncture and foldability at low temperature remained at the same (desirable) level, regardless of the orientation of the EPDM GM in the reservoir. However, recall that the final results of these measurements are binary (i.e. pass or fail), and all specimens passed.

The GM additives of the El Boquerón EPDM GM were extracted and the majority were identified as paraffinic oils. The carbonyl index I_{co} (Figure 15) of the additive compounds extracted from north- and south-slope specimens implies a different rate of deterioration not only of the resin itself but also of the compounds added to the GM: Paraffinic oils extracted from north-slope specimens were more oxidised than the paraffinic oils extracted from south-slope specimens. This fact may also explain some of the variations in the EPDM GM characteristics as a function of geographical orientation.

5.2. OXIDATION OF EPDM GEOMEMBRANE

On the one hand, this study of the mechanical characteristics of the El Boquerón EPDM GM revealed that the elongation at break decreased with time (Figure 5), as does the displacement of the plunger before perforation (Figure 8). On the other hand, this study also revealed an increase with time of the Shore-A hardness (Figure 6) and of the dynamic and static puncture resistance (Figure 7). These results are attributed to the crosslinking process that occurs in the EPDM polymer, which decreases the molecular mobility.

Crosslinking occurs in EPDM because of oxidation, which is the main ageing process in an exposed EPDM GM. Oxidation is induced primarily by solar radiation (i.e. infrared and UV radiation), which causes thermo- and photo-oxidation. The process of oxidation involves the combination reactions of carbon chains (crosslinking) which prevails over the cleavage reaction of the principal carbon chain (Kumar et al. 2004). The result is a decrease in molecular mobility and an increase in molecular mass. These reactions are similar to the process of curing that is used during EPDM GM production.

Despite oxidation of the EPDM GM, one should not forget that the purpose of a GM in a reservoir is for waterproofing. In view of this, the low flow measured ($10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2$ per day) for the El Boquerón EPDM GM after 21 years of service life is remarkable. This flow still meets the requirements for virgin GMs (UNE-EN 14150; AFNOR (2006)). In addition, the seams of the GM were still in good condition, as verified by the measurement of peel resistance (Figure 9). The

variation in the results of these measurements are attributed to the fact that, when the El Boquerón EPDM GMs were installed 21 years ago, butyl glue was used for seaming, which is not guaranteed to produce uniform seams (this is why butyl glue has since been substituted by self-adhesive tape).

5.3. ADDITIVES EXTRACTED FROM GEOMEMBRANE

The loss of additives over time from the El Boquerón EPDM GM was verified by weighing the EPDM GM specimens before and after extracting the additives (Figure 11). Extraction solutions analysed by UV-Vis spectroscopy showed a weak absorbance in the 260–265 nm range (Figures 12 and 13). This result reveals the presence of chromophoric groups in the extraction solutions from the EPDM GM that may correspond to additives and/or impurities present in the polymer. Impurities are responsible for initiating the photo-oxidation of EPDM (Rezende et al. 1990).

Extraction solutions were evaporated and the extracted compounds were analysed by FTIR-ATR. The spectrum showed that extracts consisted mainly of paraffinic oils (Figure 14). However, other additives and substances may be extracted with organic solvents, such as activators, accelerators, antioxidants and/or non-crosslinked polymer residues (Dijkhuis et al. 2009).

Paraffinic oils are added to the EPDM formulation to improve processability and to provide flexibility; that is, they act as plasticisers. Non-volatile oils are better plasticisers than volatile oils, which is significant for the mechanical properties of the resulting GM. Thus, the strength at break may remain constant if non-volatile oils are used in the EPDM formulation, so this was likely the case for the El Boquerón EPDM GM. The fact that elongation at break decreases over time is not only explained by the crosslinking process but also may result from the loss of paraffinic oils and their degradation by oxidation. It is possible that degraded paraffinic oils no longer lubricate (i.e. plasticise) efficiently (Paroli et al. 1991).

Oxidation of the paraffinic oils in north-slope specimens, as quantified by the carbonyl index I_{CO} , was considerably more significant than oxidation of the paraffinic oils in south-slope specimens (Figure 15). The maximum I_{CO} occurred at 18 (20) years in north-slope (south-slope) specimens; a similar result was obtained from UV-Vis spectroscopy. Thus, a reduction of additive may influence the oxidation process of the paraffinic oils.

The oxidation of the paraffinic oils occurs in the presence of oxygen and at high temperature and involves a series of free-radical chain reactions that produces hydroperoxide (Diaby et al. 2009). Further reactions often lead to the formation of low-molecular-weight materials such as aldehydes, ketones, acids and alcohols. Polymerisation of these primary products into highmolecular- weight materials leads to the formation of sludges and varnishes (Diaby et al. 2009). Therefore, during oxidation of the paraffinic oils, new products may form. Together with the polymer impurities, these could act as chromophoric groups and initiate the photodegradation process.

6. CONCLUSIONS

- The characteristics of the EPDM GM installed in the El Boquerón reservoir evolve differently depending on its orientation inside the reservoir. Upon comparing measurement results from north- and south-slope specimens (i.e. thickness, elongation at break and Shore-A hardness) and analysing the additives (which reveals oxidised paraffinic oils) the influence of geographical orientation on the evolution of the GM becomes clear. The north-slope EPD GM has the worst-possible exposure situation because, being in the northern hemisphere, it faces the Sun more than the south-slope EPDM GM and so receives more solar radiation (i.e. infrared and UV radiation).
- The El Boquerón EPDM GM became oxidised over time, which led to thermo- and photo-oxidation, with the main outcome of this being polymer crosslinking within the GM, thereby reducing the molecular mobility in the EPDM polymer. Evidence supporting this conclusion is provided by the significant reduction in the elongation at break of the GM and by the displacement of the plunger before perforation. Furthermore, the Shore-A hardness and the resistance to dynamic and static puncture tend to increase over time, which may also be related to lower molecular mobility.
- Additives of the GM were extracted, analysed, and determined to primarily consist of paraffinic oils. The paraffinic oils added to the GM may also act as plasticisers, which connect them strongly with the elongation at break. Loss of the oils and their oxidation over time could therefore contribute to the deterioration of the El Boquerón EPDM GM.
- Considering that the design purpose of a GM is waterproofing, one of the most important results obtained in this study is the flow. The flow values lower than $10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2$ per day obtained from the flow measurement satisfies the French standards, which indicates that, despite the long-term exposure to which the El Boquerón EPDM GM was subjected, it retained complete functionality.

NOTATION

Basic SI units are given in parentheses.

A_λ	absorbance at wavelength λ (dimensionless)
C	concentration of the compounds in solution (mol/l)
C_A	content of additives (dimensionless)
I_{CO}	carbonyl index (dimensionless)
ℓ	cell path length (m)
m_f	final weight of the EPDM specimens (kg)
m_i	initial weight of the EPDM specimens (kg)

ε_λ molar absorptivity at wavelength λ (l/mol per cm)

REFERENCES

- AENOR (1996). EN ISO 527–3. Plastics. Determination of Tensile Properties. Part 3: Test Conditions for Films and Sheets. AENOR, Madrid, Spain.
- AENOR (2006). EN ISO 10318. Geosynthetics -Terms and Definitions (ISO 10318: 2005). AENOR, Madrid, Spain.
- AENOR (2010). EN 1849–2. Flexible Sheets for Waterproofing – Determination of Thickness and Mass per Unit Area – Part 2: Plastic and Rubber Sheets. AENOR, Madrid, Spain.
- AENOR (2011a). ISO 7619–1. Rubber, Vulcanized or Thermoplastic – Determination of Indentation Hardness – Part 1: Durometer Method (Shore Hardness). AENOR, Madrid, Spain.
- AENOR (2011b). UNE 104317. Waterproofing. Plunger Range Determination before the Perforation of the Waterproofing Synthetic Geomembranes for Water Reservoirs. AENOR, Madrid, Spain.
- AENOR (2013a). EN 495–5. Flexible Sheets for Waterproofing – Determination of Foldability at Low Temperature – Part 5: Plastic and Rubber Sheets for Roof Waterproofing. AENOR, Madrid, Spain.
- AENOR (2013b). EN 13361. Geosynthetic Barriers – Characteristics Required for Use in the Construction of Reservoirs and Dams. AENOR, Madrid, Spain.
- AFNOR (2006). EN 14150. Geosynthetic Barriers – Determination of Permeability to Liquids. AFNOR, Saint Denis, France.
- AFNOR (2013). NF P 84–500. Ge'omembranes – Dictionnaire des termes relatifs aux ge'omembranes. AFNOR, Saint Denis, France (in French).
- Baldauf, S., Tarnowski, C. & Weiss, B. (2012). Long-term durability assessment: Evaluation of exposed HDPE geomembrane performance after 17 years in service in a water reservoir in Spain. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 5: 57-61. Valencia, septiembre.
- Blanco, M., Cuevas, A., Castillo, F. & Aguiar, E. (1996). Puesta a punto de una nueva metodología experimental para la determinación de la resistencia a la perforación de geomembranas sintéticas. *Ingeniería Civil*, **103**, 65-69.
- Blanco, M., Aguiar, E., Cea, J. C. de, Soriano, J., Castillo, F., García, F. & Crespo, M. (2008). Comportamiento de la geomembrana de etileno-propileno-monómero diénico (EPDM) empleadas en la impermeabilización de balsas. *Segundo Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública e Internacional sobre Proyecto, Construcción e Impermeabilización de Balsas*. Asociación Española de la Impermeabilización y Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas, 289-298, Palma de Mallorca.
- Blanco, M., Castillo, F., Soriano, J., Noval, A. M., Touze-Foltz, N., Pargada, L., Rico, G. & Aguiar, E. (2012a). Comparative study of three different kinds of geomembranes (PVC-P, HDPE, EPDM) used in the waterproofing of reservoirs. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 46-54 (electronic proceedings) Vol. 1: 256-264 (printed volumes). Valencia, septiembre.

- Blanco, M., Castillo, F., García, F., Soriano, J., Noval, A. M., Aguiar, E., Vara, T. & Abad, G. (2012b). Behaviour of EPDM geomembranes used in the waterproofing of reservoirs. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 39-45 (electronic proceedings) Vol. 1: 249-255 (printed volumes). Valencia, septiembre.
- Blanco, M., Soriano, J., Leiro, A., Noval, A. M., Aguiar, E., Vara, T., Rico, G. & Pargada, L. (2012c). Twenty year monitoring the waterproofing of “Barranco de Benijos” reservoir. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 70-76 (electronic proceedings) Vol. 1: 280-286 (printed volumes). Valencia, septiembre.
- Blanco, M., García, F., Soriano, J., Castillo, F., Aguiar, E. & Vara, T. (2012d). Cas pratique: État de la retenue d’El Golfo dans l’île d’El Hierro (îles Canaries). *Sciences, Eaux & Territoires*, No. 08, Géosynthétiques, 14–17 (in French).
- Blanco, M., Touze-Foltz, N., Amat, B., Castillo, F. & Aguiar, E. (2013). Comportement d’une géomembrane EPDM 18 ans après son installation dans la retenue d’El Boquerón (Tenerife, Espagne). *Proc. of 9èmes Rencontres Géosynthétiques*, Dijon (in French).
- Carreira, T. & Tanghe, H. (2008). Durability of PVC-P geomembranes in hydraulic structures. *Proc. of Eurogeo 4*, Edinburgh.
- Cazzuffi, D. (1998). Long term performance of exposed geomembranes on dams in Italian Alps. *Proc. Sixth International Conference on Geosynthetics* (Vol. 2, pp. 1107-1110), March.
- Cazzuffi, D. (2014). Long term performance of exposed geomembranes used for the upstream face rehabilitation of dams in Northern Italy. *Proc. of the 10th International Conference on Geosynthetics*, pp. 12. Berlin, September.
- Delor-Jestin, F., Lacoste, J., Barrois-Oudin, N., Cardinet, C. & Lemaire, J. (2000). Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents. *Polymer degradation and stability*, **67**(3), 469-477.
- De Paoli, M. A. & Geuskens, G. (1988). The photo-oxidation of EPDM rubber: part I—kinetics of oxygen consumption. *Polymer degradation and stability*, **21**(3), 277-283.
- Diaby, M., Sablier, M., Le Negrate, A., El Fassi, M. & Bocquet, J. (2009). Understanding carbonaceous deposit formation resulting from engine oil degradation. *Carbon*, **47**(2), 355-366.
- Dijkhuis, K. A., Noordermeer, J. W. & Dierkes, W. K. (2009). The relationship between crosslink system, network structure and material properties of carbon black reinforced EPDM. *European Polymer Journal*, **45**(11), 3302-3312.
- Durin, L., Touze-Foltz, N. & Duquennoi, C. (1998). Water and organic solvents transport parameters in geomembranes. *Proc. of the 4th International Conference on Geosynthetics*, Atlanta, Georgia, USA, pp. 249–256.
- Eloy-Giorni, C. (1993). *Étude des transferts diffusifs dans les géomembranes: mécanismes et mesures à l’aide de traceurs radioactifs*. Thèse de l’Université J. Fourier, CEA, Grenoble, France (in French).
- Girard, H., Poulain, D., Benneton, J.-P. & Fayoux, D. (2002). Durability of PVC-P geomembranes used in hydraulic structures: feedback on experience. *Proc. of the 7th International Conference on Geosynthetics*, Nice, vol. 2, pp. 709–712.

-
- IGS (International Geosynthetic Society) (2009). *Recommended Descriptions of Geosynthetics. Functions, Geosynthetics Terminology, Mathematical and Graphical Symbols*. IGS Secretariat, Easley, SC, USA.
- Kumar, A., Commereuc, S. & Verney, V. (2004). Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization. *Polymer Degradation and Stability*, **85**(2), 751-757.
- Koerner, R. M., Hsuan, Y. G. & Koerner, G. R. (2005). Geomembrane lifetime prediction: unexposed and exposed conditions. *GRI White Paper*, 6.
- Lambert, S. & Touze-Foltz, N. (2000). A test for measuring permeability of geomembranes. *Proc. of Eurogeo 2*, Bologna.
- MARM (2010). *Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas*, Comité Nacional Español de Grandes Presas. Ministerio de Medio Ambiente y medio Rural y Marino.
- Newman, E. J., Stark, T. D. & Rohe, F. P. (2002). Analysis of thirty year old PVC geomembrane in the aquacultural industry. *Proc. of the 7th International Conference on Geosynthetics*, Nice, vol. 4, pp. 1509–1512.
- Ning, N., Ma, Q., Zhang, Y., Zhang, L., Wu, H. & Tian, M. (2014). Enhanced thermo-oxidative aging resistance of EPDM at high temperature by using synergistic antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, **102**, 1-8.
- Paroli, R. M., Dutt, O., Delgado, A. H. & Mech, M. N. (1991). Characterization of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) roofing membranes using thermogravimetry and dynamic mechanical analysis. *Thermochimica acta*, **182**(2), 303-317.
- Pelte, T. (1993). *Étude théorique et expérimentale de la fonction étanchéité et du comportement thermique des géomembranes*. Thèse de doctorat de l'Université J. Fourier, Grenoble 1, France (in French).
- Pistor, V., Ornaghi, F. G., Fiorio, R. & Zattera, A. J. (2010). Thermal characterization of oil extracted from ethylene–propylene–diene terpolymer residues (EPDM-r). *Thermochimica Acta*, **510**(1), 93-96.
- Rezende, E., Juliano, V. F., Guzzo, M., Kascheres, C. & De Paoli, M. A. (1990). The photo-oxidation of EPDM rubber: Part II – The photoinitiation process. *Polymer Degradation and Stability*, **28**, No. 3, 235–248.
- Soriano, J., Blanco, M., García, M. A., Aguiar, E., Leiro, A., Rubín de Célix, M., Mateo, B. & Burgos, J. (2012). Optical and scanning electron microscopy as advanced analysis methods to determine the condition of geosynthetic geomembranes. *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Vol. 2: 266-273 (electronic proceedings) Vol. 1: 475-482 (printed volumes). Valencia, septiembre.
- Touze-Foltz, N. (2012). Performance of geosynthetics for environmental protection in landfills. Keynote Lecture . *Blanco et al. (eds.) Proc. EuroGeo5 - 5th European Geosynthetic Congress*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L.: Electronic proceedings of keynote lectures: pp. 29-47; Printed. Vol. 1 pp. XLIX-LXVII., R.B. Sevicios Editoriales, S.L., Valencia, septiembre.
- UNEP DTIE OzonAction Branch & UNEP/GRID-Arendal (2007) *Vital Ozone Graphics*, 28. UNEP/GRID-Arendal, Arendal, Norway.
-

Influence of orientation on ageing of a reinforced PVC geomembrane

A. M. Noval, M. Blanco, F. Castillo, A. Leiro & B. Mateo

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX), Madrid, Spain

J.P. Giroud

JP GIROUD, Inc., Ocean Ridge, USA

E. Aguiar

BALTEN, Santa Cruz de Tenerife, Spain

J.B. Torregrosa & F.J. Sánchez

Universidad Politécnica de Valencia, Spain

ABSTRACT: The Barranco de Benijos reservoir (Canary Islands, northern hemisphere) is waterproofed with a reinforced PVC geomembrane. The paper presents the results of a study of the influence of orientation on the ageing of the geomembrane based on tests conducted on samples from the north slope and the south slope of the reservoir up to 26 years after geomembrane installation. Data on the evolution of the following properties are presented: Plasticizer content, thicknesses, foldability at low temperature, tensile properties, dynamic and static puncture, and seam strength. Furthermore, microanalyses were performed using: reflection optical microscopy, scanning electron microscopy and X-Ray. The results obtained show significant differences between north and south samples. From these results, it is estimated that the PVC geomembrane deterioration was 1.2 to 1.25 times faster on the north slope than on the south slope. The study also shows that the end of the service life of the considered reinforced PVC geomembrane can be expected at a plasticizer content of 15% or less.

KEYWORDS: Geomembrane, PVC, Durability, Reservoir, Orientation

7. INTRODUCTION

Water is scarce in the Canary Islands (Spain). For this reason, water reservoirs have been constructed since the 1980s under the responsibility of BALTEN (Balsas de Tenerife), which manages water resources in Tenerife Island and in the rest of the Canary Islands. The first project consisted in building ten reservoirs in Tenerife; only one of them was not waterproofed with a geomembrane. The other nine reservoirs were waterproofed with plasticized poly (vinyl chloride) (PVC) geomembranes manufactured in different factories.

These PVC geomembranes performed differently over time and some of them had to be replaced by new ones after a short period of time. However, other ones, like the geomembrane used in the Barranco de Benijos reservoir, are still in service. In the 1990s and 2000s, new reservoirs were built in the Canary Islands with other materials such as HDPE or EPDM geomembranes.

The research institution CEDEX (Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas) has monitored the performance of the reservoirs in the Canary Islands since they were built, with special focus on the geomembranes. Among topics addressed by CEDEX are: behaviour of geomembranes over time; compatibility between different materials (e.g. HDPE and PVC) in case of re-lining; experimental fields where new materials are tested; and the influence of a shelter on top of a reservoir on geomembrane performance.

From an economic standpoint, it should be noted that the degree of geomembrane deterioration often varies depending on the location in the reservoir (Aguilar et al. 2003, Blanco et al. 2003). In the case of large reservoirs, the replacement (if needed) of the existing geomembrane can be made in different stages or in different zones depending on the state of the material. In accordance with this strategy, a research program was undertaken on the influence of orientation on geomembrane performance. This research was conducted in the Barranco de Benijos reservoir (Figure 1) where the degree of geomembrane deterioration has been evaluated on the north slope and the south slope.

This paper presents the evolution with time of the PVC geomembrane of the Barranco de Benijos reservoir, which is still in service in early 2014, and shows how the orientation (north or south) affects the performance of the geomembrane.

8. BASIC INFORMATION

8.1. LOCATION AND CLIMATE

The Barranco de Benijos reservoir is located in the north of Tenerife Island (Canary Islands, Spain), in the area of La Orotava (28.4° north). The Canary Islands are located off the northwest coast of Africa. They are under the influence of the trade winds, which are comparatively cool and wet, arriving to the islands from the northeast. The Canary Islands have a subtropical climate, with long warm summers and moderately warm winters. The average temperature in the Tenerife Island is 21.3 °C, with only minor fluctuations between the winter and summer average temperatures (18.9 °C and 23.5 °C, respectively).

8.2. THE RESERVOIR

Relevant characteristics of the reservoir are presented in Table 1. The reservoir was constructed in 1985-1986; the geomembrane was installed in September 1986, and in this year the reservoir began to be utilized. This is a seasonal reservoir with significant variations in the water level, from 0 meters to 15 meters.



Figure 1. “Barranco de Benijos” reservoir lined with reinforced PVC geomembrane.

Table 1. Characteristics of the Barranco de Benijos reservoir.

Location	La Orotava, (Tenerife)
Country	Spain
Latitude	28.4° north
Capacity, m ³	206,373
Depth, m	17.00
Side slopes	1V: 2H
Coronation elevation, m	549.20
Crest perimeter, m	538.21
Drainage flow rate, m ³ /s	
Bottom drainage	0.288
Intake	0.100
Spillway, m ³ /s	6.115
Type of geomembrane	PVC-P
Thickness, mm	1.5
Geomembrane material used, m ²	23,770
Year of GM installation	1986

8.3. THE GEOMEMBRANE

The reservoir is lined with a 1.5 mm thick PVC geomembrane reinforced with a polyester scrim fabric. Like in all PVC geomembranes, the polymeric compound (i.e. the geomembrane minus the reinforcing fabric) contains PVC (typically 55-60% by mass), plasticizers (typically 30-35% by mass) and various additives (a few %). The polymeric compound is often referred to as “plasticized PVC”.

The characteristics of the geomembrane were determined before its installation in the reservoir to assess conformance with the product specifications and to get initial values to which long-term values will be compared. All of the initial characteristics met the minimum requirements for PVC geomembranes, according to the standard specifications at that time. Those specifications complied with the current Reservoir Manual (Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino 2010), written by the CEDEX research team for the Ministry of Environment and Rural and Marine Affairs. Table 2 presents the minimum requirements for the PVC geomembrane used at the Barranco de Benijos reservoir.

8.4. PROGRAM OF THE STUDY

The goal of this study is to evaluate the influence of orientation on geomembrane performance. Accordingly, samples from the actual geomembrane liner were taken from the north slope and the south slope, near the top of the slope. The reservoir being in the northern hemisphere, the north slope is orientated toward the equator. As a result, the north slope is subjected to higher intensity of radiation (infrared, i.e. heat, and UV) from the sun than the south slope. Both heat and UV radiation accelerate polymer deterioration. In addition, heat promotes the migration of plasticizers out of the geomembrane.

CEDEX has monitored the performance of the geomembrane of Barranco de Benijos reservoir since the beginning of 1989. The first tests (providing “initial values”) were performed on samples

taken 2 to 2.5 years after geomembrane installation and the last tests on samples taken 26 years after installation. Tests to determine the evolution of several geomembrane properties have been performed on samples taken more than 25 times over 24 years (1989-2013) and the absence of some values is due to the fact that samples were not always taken in both north and south slopes to minimize the number of patches on the geomembrane.

The methodology used in this research project is consistent with the European standard UNE-EN 13 361. The test standards used in the study are listed in Table 2. Puncture resistance tests conducted in this study were originally developed by the CEDEX research team, and now constitute the norm UNE 104 317. This standard was also adopted by the Spanish Organization of Normalization and Certification, AENOR.

Table 2. Minimum requirements for the 1.5 mm thick reinforced PVC geomembrane and test standards utilized in this study.

Characteristic	Test standard	Minimum requirement
Plasticizer content, %	UNE 104 306	No requirement
Thickness, mm	UNE-EN 1849-2	1.50
Foldability at low temperature:		
Temperature at which cracks are observed, °C	UNE-EN 495-5	-20
Strength at break, N/50 mm, min.	UNE-EN ISO 527	1100
Elongation at break, %, min.	UNE-EN ISO 527	15
Dynamic puncture resistance:		
Height of the plunger, mm, min.	UNE 13 361	500
Static puncture resistance, N/mm	UNE 104 317	No requirement
Displacement of the plunger, mm, min.	UNE 104 317	12
Seam resistance, N/50 mm	UNE 13 361	No requirement

9. RESULTS OF THE STUDY

9.1. CONTENT AND NATURE OF PLASTICIZERS.

The content of plasticizers was measured according to the Spanish standard UNE 104 306 by Soxhlet extraction with diethyl ether following the procedure described by Crespo (2011), and the plasticizer loss was derived from the plasticizer content as indicated by Giroud (1995). The first measurement of plasticizer content (2 years after installation) was 32.3% (i.e. 32.3% of the mass of the polymeric compound, which is the geomembrane minus the reinforcing fabric). Figure 2 shows the decrease of plasticizer content with time and the corresponding plasticizer loss from 2 to 26 years after geomembrane installation.

Figure 2 shows that the plasticizer loss was higher in the north slope than in the south slope. It is important to note that the plasticizer content curves for the north and south slopes are offset by a ratio of 1.2 to 1.25. In other words, ageing of the polymeric compound (i.e. PVC plus plasticizers and other additives) as measured by plasticizer loss is 20 to 25% faster on the north slope than on the south slope.

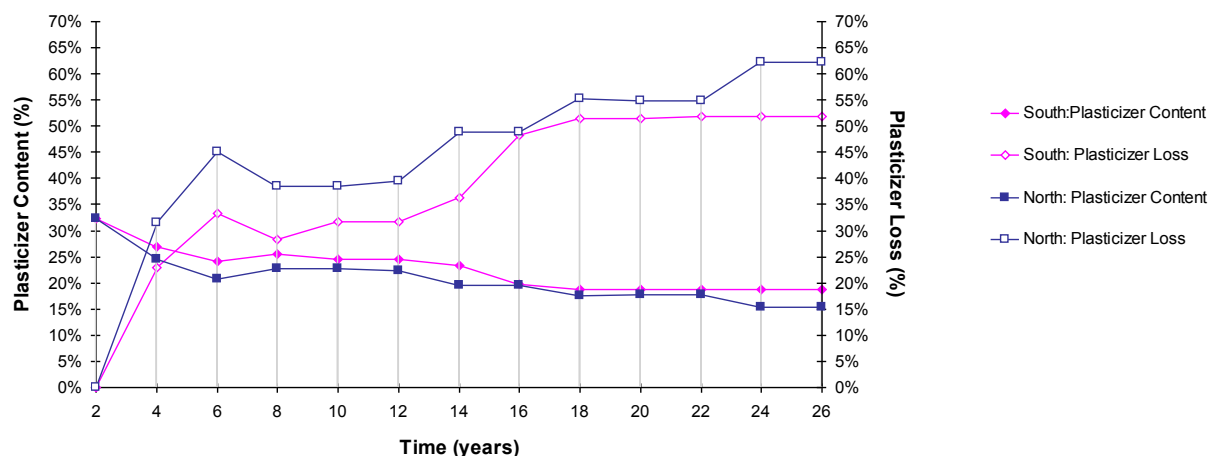


Figure 2. Evolution of content and loss of plasticizers over time.

After the extraction, the plasticizers were analysed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), which provided characteristic bands of alkyl phthalates (Blanco et al. 2008). Identification of the plasticizers was carried out with Gas Chromatography combined with Mass Spectrometry. Gas Chromatography provides the number of plasticizers and Mass Spectrometry identifies the plasticizers.

Gas Chromatography generated a chromatogram which showed two peaks for retention times of 56.67 and 82.05 minutes and percentages of 2.73% and 97.27%, respectively. This fact indicates the existence of two different plasticizers in the geomembrane formulation. The fragmentations observed in the mass spectrum (Figure 3) indicate that the 56.67 minutes peak corresponds to Bis(2-ethylhexyl) phthalate. Spectrum results for the second plasticizer (Figure 4) indicate that it is Diisodecyl phthalate.

The average molecular mass (Wilson 1995) of these two plasticizers was calculated to be 444.47. This value is higher than 400, the minimum value recommended by Stark et al. (2005). This good result indicates that the PVC geomembrane of the Barranco de Benijos reservoir has long-term durability (Blanco et al. 2013a).

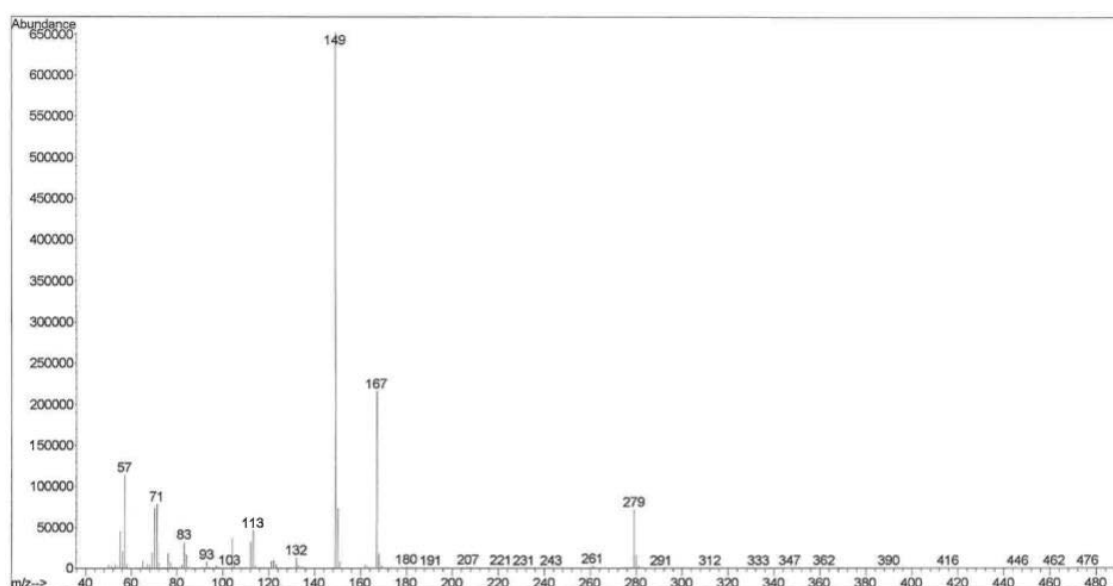


Figure 3. Mass Spectrum of Bis(2-ethylhexyl) phthalate.

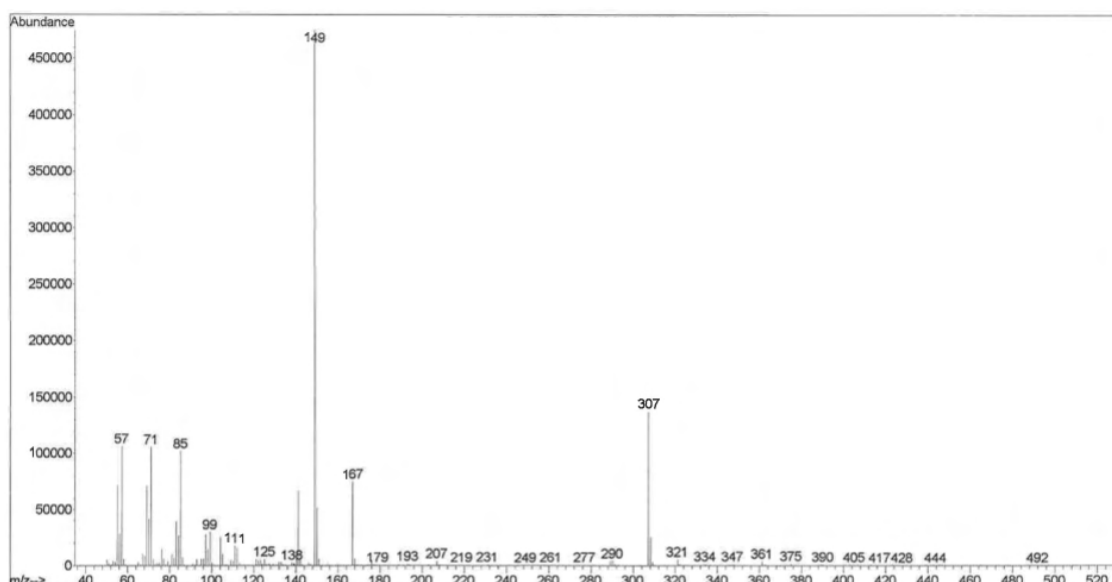


Figure 4. Mass Spectrum of Diisodecyl phthalate.

9.2. THICKNESS

The thickness of specimens of the PVC geomembrane was measured with a micrometer. Figure 5 shows the evolution of the thickness of specimens from samples taken on the north and south slopes. The geomembrane thickness from both slopes decreased over time. The decrease is more marked on the north slope. The thickness reduction is due to the ageing of the resin that causes loss of polymer, but more importantly to loss of additives. The additives whose loss is more significant are the plasticizers.

Even though each data point on Figure 6 represents the average value of 10 measurements, there are fluctuations on the curves. These fluctuations are due to the fact that the geomembrane is reinforced with a scrim, which results in irregular thickness. Therefore, the thickness measurement depends on the location of the micrometer.

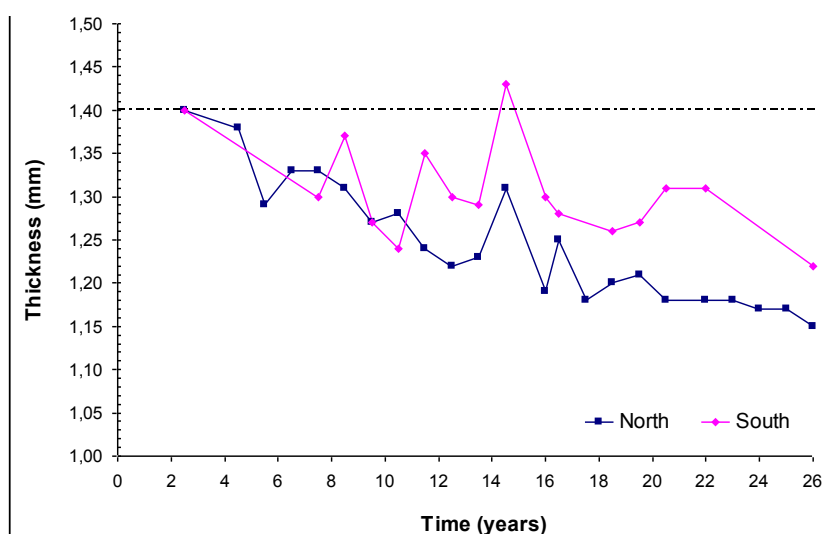


Figure 5. Evolution with time of the geomembrane thickness for north and south samples.

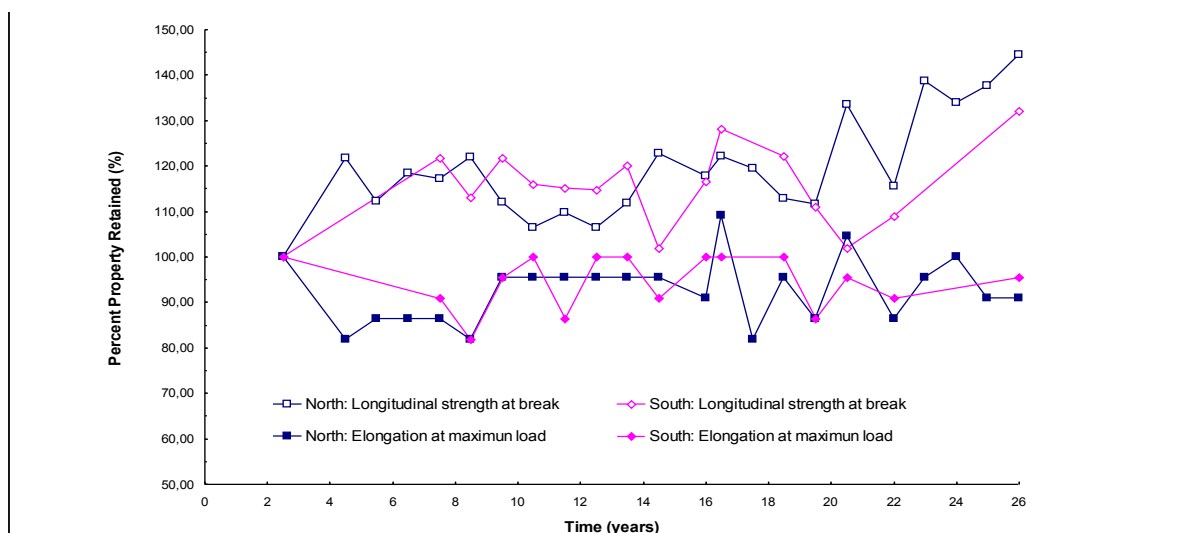


Figure 6. Evolution with time of tensile properties of the reinforced PVC geomembrane for north and south slope specimens

9.3. FOLDABILITY AT LOW TEMPERATURE

Specimens of the geomembrane were subjected to the foldability test at low temperature (standard UNE-EN 495-5). The specimens were kept in a cold chamber during 5 hours at -20°C and folded at an angle of 180° during 3 seconds. The test was made on both faces of the geomembrane. After the test, specimens were inspected to identify any evidence of cracks, fissures or other signs of surface imperfections.

The temperature used to conduct the foldability tests depends on the geomembrane material and its macromolecule characteristics. Accordingly, the objective of this test is to assess the suitability of the material, not to reproduce the temperature conditions in service. When cracks appear in the foldability test, this should be considered as a sign of the beginning of the deterioration process.

Cracks announcing symptoms of deterioration appeared on specimens from the geomembrane exposed 17 years on the north slope and 21 years on the south slope. Clearly ageing was faster on the north slope.

Changes in geomembrane properties are related to plasticizer loss. When the geomembrane began to crack in the foldability test, the plasticizer content was 19% in both north and south specimens.

9.4. TENSILE STRENGTH CHARACTERISTICS

Values of longitudinal tensile strength and elongation at the point of maximum load are presented in Figure 6, which reports the percentage retained of these tensile properties for samples collected from both north and south slopes. Figure 6 does not show significant changes after 26 years of exposure. Only a slight increase of the tensile strength over time can be noted. The tensile characteristics of a reinforced geomembrane are governed by the reinforcing fabric and the test

results show that there was no noticeable deterioration of the fabric, which indicates that, after 26 years of exposure, the plasticized PVC still protects the fabric. No significant difference between north and south samples is noted, which is not surprising since the tensile characteristics are governed by the reinforcing fabric.

9.5. DYNAMIC AND STATIC PUNCTURE

The dynamic puncture resistance test (standard UNE 13 361) consists in dropping a 0.5 kg plunger from a height of 500 mm. The plunger end has a semi-spherical shape with a diameter of 12.7 mm.

This dynamic puncture test was passed by all the specimens of this study, both the original ones and the samples which were taken 26 years after installation, independently of the location inside the reservoir. A watertightness test was used to check that none of the specimens suffered perforation in the impact area. In thermoplastic materials, as this reinforced PVC geomembrane, the height from which the plunger falls without causing any damage on the impact area typically decreases as the resin ages.

The static puncture resistance of PVC geomembrane specimens was measured after 26 years of exposure in the field. The evolution of static puncture performance can be seen in Figure 7; this figure reports the percentage retained of the puncture resistance and the displacement of the plunger before perforation. This test was first performed 6 years after installation and the result of this test is used as the initial reference value noted as 100% of property retained.

Resistance to static puncture did not present important changes over time, and displacement of the plunger before perforation decreased only slightly with time. The plunger displacement values after 26 years of exposure (10 mm in north slope specimens and 11 mm in south slope specimens) were low, which can be attributed to the polyester reinforcing fabric. The general trend is that values were slightly lower for the north samples than for the south samples, but the difference is small due to the fact that the puncture resistance is governed in great part by the reinforcing fabric.

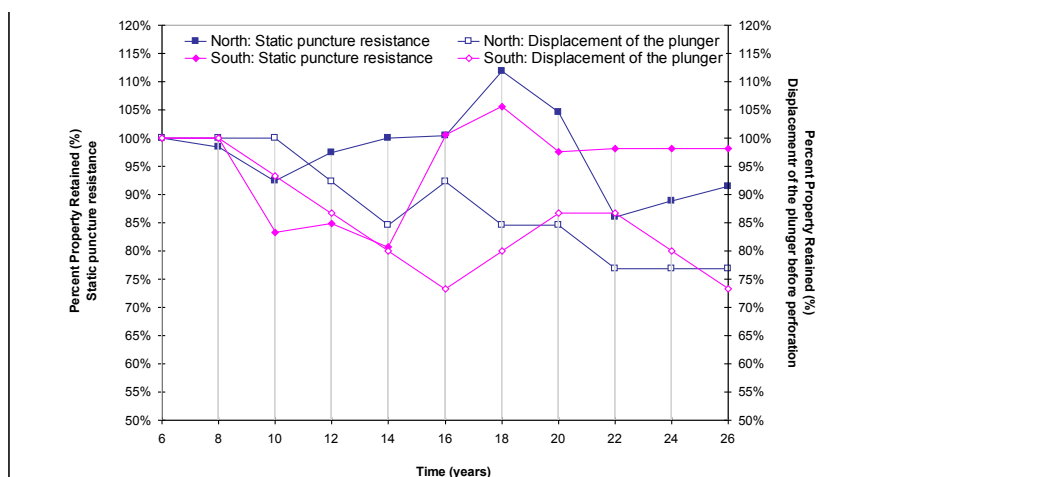


Figure 7. Evolution with time of results from static puncture tests for north and south slope specimens.

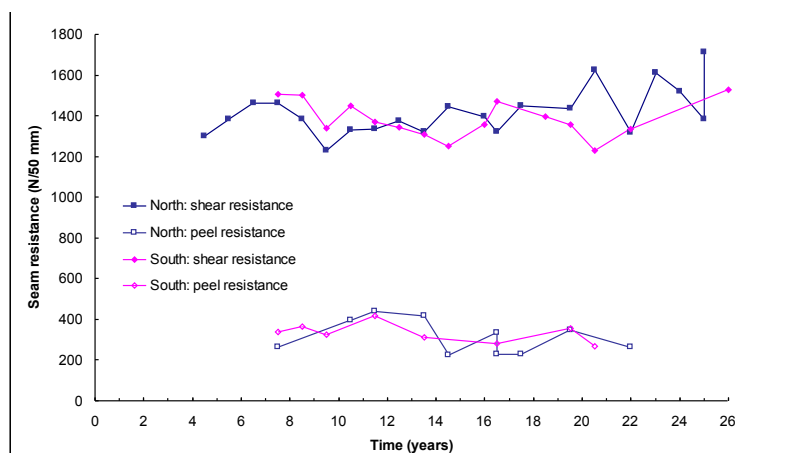


Figure 8. Shear resistance and peel resistance of the PVC geomembrane seams over 26 years of exposure.

9.6. SEAM RESISTANCE

The results of seam resistance tests (shear and peel), performed on samples exposed over 26 years, are shown in Figure 8. The shear test results show no apparent decrease with time. These shear test values were found to be adequate because all the specimens broke at the edge of, or close to, the seam, but never through the seam itself. Peel tests were also conducted when samples were sufficiently large to accommodate specimens for both shear and peel tests. All peel tests provided values of the order of 300 N/50mm or more, which can be considered adequate based on experience over the years with this test. A slight decrease of peel test results over time is observed in Figure 8. For both shear and peel tests there was no significantly difference between north and south slopes.

The fact that seams age less than the geomembrane is consistent with a finding reported by Giroud (1984). At a mining site in the Sahara desert, a non-reinforced PVC geomembrane was subjected to intensive solar radiations, extreme heat, and concentrated sulfuric acid. The PVC geomembrane underwent significant shrinkage and became stiff, both as a result of significant plasticizer loss. However, the seams remained flexible and underwent much less shrinkage than the rest of the geomembrane, which indicates that they lost less plasticizers than the rest of the geomembrane. The good behaviour of the seams was due to the double geomembrane thickness at the location of the seam. Plasticizer loss is at least proportional to the geomembrane thickness. Therefore, a double thickness results in a plasticizer loss that is at least two times slower than in the rest of the geomembrane. Furthermore, the shear or peel of a seam takes place at mid-height of the double thickness, i.e. the location most remote from the geomembrane surface, in other words, the location where plasticizer loss is minimum.

9.7. REFLECTION OPTICAL MICROSCOPY AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Microscopy evaluation of the geomembrane was carried out according to the experimental conditions described by Soriano et al. (2010). Microphotographs were taken by Reflection Optical

Microscopy (ROM), at x40 and x60 magnifications; the purpose was to visualize the texture and morphology of the samples. Figure 9 presents the external face (i.e. the exposed face) of specimens from north and south slopes, at x60 magnification, after 26 years of exposure.

The specimens were also subjected to Scanning Electron Microscopy (SEM) at x90 and x900 magnifications. Figure 10 presents microphotographs at 90 magnification of the same specimens from north and south slopes after 26 years of exposure.

Figure 9 (ROM) presents a north slope specimen with important superficial cracking while the south slope specimen presents only an initial degradation. Figure 10 (SEM) confirms these facts, with the differences between north and south specimens even more remarkable.

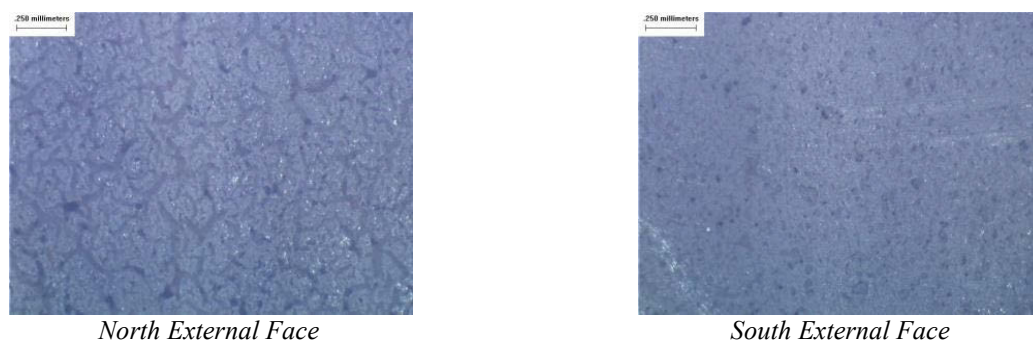


Figure 9. Microphotographs ROM (x 60) of both north and south specimens after 26 years of exposure.

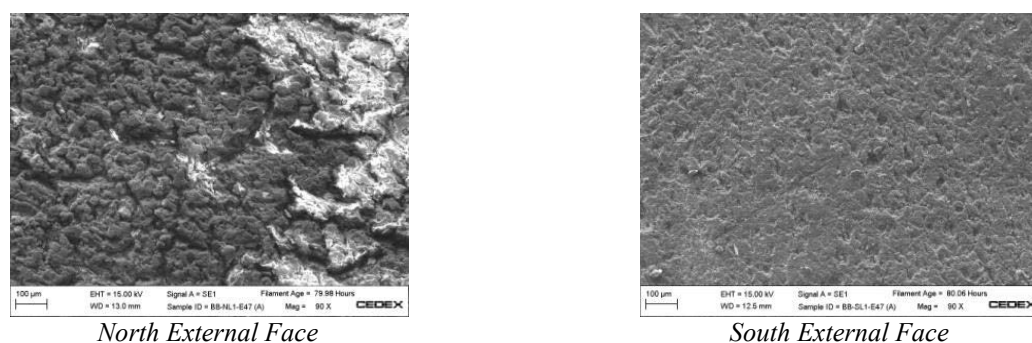


Figure 10. Microphotographs SEM (x 90) of both north and south specimens after 26 years of exposure.

9.8. X-RAY MICROANALYSIS

X-Ray microanalysis was made to investigate the possible existence of a biofilm over the geomembrane, as other authors had observed in geomembranes of different nature (Pons 2012). Figure 11 shows microphotographs of the external face of both north and south specimens. It can be seen on Figure 11 that microalgae are more abundant in the north external face than in the south external face.

Also, Table 3 shows the elements present in the samples tested. The elements are practically the same in the north and south slopes, but with different proportions due to the fact that this test is made in a specific point of the geomembrane. The presence of diatoms, a type of microalgae, was

demonstrated by the high proportion, in the north sample, of Silica (Si), one of the constituents of the diatoms which are enclosed within a frustule made of silica.

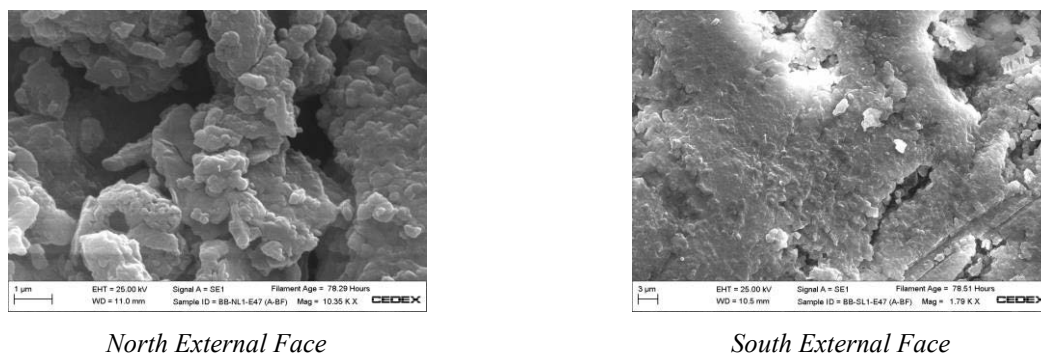


Figure 11. Microphotographs from X-Ray microanalysis of both north and south specimens after 26 years of exposure.

Table 3. X – Ray microanalysis results.

Element	North Weight (%)	South Weight (%)
Na	1.95	2.02
Mg	2.17	0.00
Al	7.06	2.21
Si	16.41	3.79
Cl	12.78	41.04
K	0.62	1.76
Ca	4.08	3.05
Ti	12.98	19.88
Fe	3.45	3.42
O	38.50	22.83
Total	100	100

The presence of Titanium (Ti) in the X-Ray microanalysis is due to the additive TiO_2 which is used to protect the PVC geomembrane against UV radiation and to give the light color pigmentation, which reduces the geomembrane temperature compared to a black geomembrane. The PVC geomembrane is manufactured in successive layers, which makes it possible to use different additives in different layers, in particular in the top layer, i.e. the layer exposed to weather (referred to as the external face in Figure 11). The X-Ray microanalysis was performed in several different layers and, in both north and south specimens, the titanium appeared only in the top layer.

10. CONCLUSIONS FROM THE TEST RESULTS

1. The PVC geomembrane was determined to contain two plasticizers: Bis(2-ethylhexyl) phthalate and Diisodecyl phthalate. The average molecular mass of these plasticizers was calculated to be higher than 400, which is an indicator of long-term durability. This is consistent with the fact that the geomembrane liner is still in service 27 years after installation as of early 2014. The plasticizer loss was higher in the north slope than in the south slope.

2. The thickness of the geomembrane decreased in samples from both the north and south slopes, with a greater decrease for the north samples. This is consistent with the greater ageing of the PVC resin and the higher loss of plasticizers in the north samples.
3. In the foldability test, cracking appeared on samples exposed 17 years on the north slope and 21 years on the south slope. This is consistent with the greater loss of plasticizers on the north slope.
4. Tensile strength characteristics did not change significantly during 26 years of exposure and there was no significant difference between north and south slopes. This is because the tensile characteristics of the geomembrane are governed by the reinforcing fabric, which is protected by the PVC.
5. Resistance to dynamic and static puncture did not change significantly during almost 26 years of exposure and no significant difference between north and south slopes was measured. This is because puncture resistance is mostly governed by the reinforcing fabric, which is protected by the PVC.
6. Seam resistance was determined by shear test and peel tests. Shear test results showed no decrease with time. Peel test results showed only a slight decrease with time. For both shear and peel tests, there was no significant difference between north and south slopes. The satisfactory seam performance is explained by very slow plasticizer loss at the seamed interface.
7. Both Reflection Optical Microscopy and Scanning Electron Microscopy performed on samples exposed almost 26 years showed more deterioration of the external surface of the geomembrane from the north slope than the south slope.
8. X-Ray microanalysis showed the existence of diatoms, a type of microalgae, over the geomembrane, as evidenced by the high content of silica, especially on the north slope samples. These microalgae could use the geomembrane as a protection but not as a food resource. There was no significant difference between north and south slopes regarding the elements present, other than silica.

11. GENERAL CONCLUSION

11.1. CONCLUSIONS ON INFLUENCE OF ORIENTATION.

The purpose of the research program conducted on the Barranco de Benijos reservoir (Canary Islands, Spain) and presented in this paper was to evaluate the influence of orientation on the performance of a reinforced PVC geomembrane in a semi-tropical climate. To that end, samples of the geomembrane were taken on the north slope and on the south slope of the reservoir and were

subjected to tests. The site being in the northern hemisphere, the north slope is oriented toward the equator and is, therefore, more exposed to solar radiation than the south slope.

The loss of plasticizers with time and the thickness reduction with time (which are related) are more marked on the north slope than on the south slope. Foldability under low temperature also showed a faster reduction on the north slope than on the south slope. From these tests it is estimated that the PVC geomembrane deterioration was 1.2 to 1.25 times faster on the north slope than on the south slope.

Micro-analyses of the geomembrane surface condition were performed using the following techniques: Reflection Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy and X-Rays. These three types of analyses showed significantly more superficial deterioration of the geomembrane on the north slope than on the south slope.

The above test results and analyses can be explained by the greater exposure to solar radiation of the north slope, which is consistent with findings published by Aguiar et al. (2003) and Blanco et al. (2003).

However, some of the tests did not show a significant influence of orientation, essentially because they did not show any significant deterioration. This is the case of tensile tests and puncture tests because the resistance of the geomembrane in these tests is essentially governed by the reinforcing fabric. Also seam resistance did not show any significant deterioration due to slow plasticizer loss in the seams.

11.2. ADDITIONAL CONCLUSIONS.

The study presented in this paper provides important information on the service life of PVC geomembranes that should be mentioned, even though it was not the primary goal of the study.

An important finding of the study is that signs of deterioration of the polymeric compound appear when the plasticizer content is 19%. This may be the level of plasticizer content where a non-reinforced PVC geomembrane is getting close to the end of its service life, at least in a cold climate since the foldability test was conducted at -20°C. A slightly lower plasticizer content may characterize the end of the service life of a non-reinforced PVC geomembrane in a tropical climate. But to provide an answer, the same study should be conducted on a non-reinforced PVC geomembrane. In the case of the reinforced PVC geomembrane used at the Barranco de Benijos reservoir, the behaviour of the north slopes shows that this geomembrane continues to perform its function with a plasticizer content of 15%. This is consistent with data published by Blanco et al. (2013b).

REFERENCES

- Aguiar, E., Blanco, M., Soriano, J. and Vara, T. 2003. Influencia de la orientación en la degradación del poli(cloruro de vinilo) plastificado utilizado como geomembrana sintética en la impermeabilización del embalse de La Tabona. *Ing. Civil*: 130, 95-103.
- Blanco, M., Leiro, A., Soriano, J., Aguiar, E., Armendáriz, V. and Vara, T. 2003. Influencia de la orientación en el deterioro de la geomembrana sintética utilizada como pantalla de impermeabilización en el embalse de la Cruz Santa. *Proc. VII Congreso de Patología de la Construcción*. Mérida (México), septiembre.
- Blanco, M., Rico, G., Pargada, L., Castillo, F. and Aguiar, E. 2008. Estudio de plastificantes utilizados en geomembranas de PVC-P empleadas en impermeabilización de obras hidráulicas. *Rev. Plast. Modernos*: 96 (629), 386-391.
- Blanco, M., Crespo, M. A., Noval A. M., Leiro A., Mateo, B, Aguiar, E., Vara, T., and Giroud J. P. 2013a. La durabilidad de geomembranas de PVC-P en función del aditivo utilizado como plastificante. *Congreso Geosintec Iberia 1. Proceedings*: 138-146. Sevilla, noviembre.
- Blanco, M., Noval A. M., García C., Aguiar, E., Vara T., Ferrán J. J., Ferrer C., Pérez M., Redón M., Sánchez F. J., Torregrosa J. B. and Zapata F.A 2013c. Descripción del comportamiento de diferentes geomembranas de PVC-P instaladas en balsas hace más de veinte años. *Congreso Geosintec Iberia 1. Proceedings*: 179-184. Sevilla, noviembre.
- Crespo, M. A. 2011. Comportamiento de barreras geosintéticas poliméricas (GBR-P) a base de poli(cloruro de vinilo) plastificado de distinta formulación, instaladas en embalses. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Giroud, J.P. 1984. Aging of PVC Geomembranes in Uranium Mine Tailing Ponds, *Proceedings of the International Conference of Geomembranes*, 2, Denver, CO, USA, June, 311-316.
- Giroud, J. P. 1995. Evaluation of PVC geomembrane shrinkage due to plasticizer loss. *Geosynthetics International*: 2, 6, 1099-1113.
- Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino 2010. Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas. Madrid.
- Pons, C. 2012. Durabilité des geomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux. Tesis Doctoral, Université de Paris-Est, novembre.
- Soriano, J., Blanco, M., Aguiar, E. and Burgos, J. 2010. La microscopia como método de análisis en el estudio de geomembranas sintéticas de PVC-P. *Proc. 3er Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación, Obra Civil y Balsas y 3er Simposio Nacional sobre proyecto, construcción e impermeabilización de balsas*: 411-422 Barcelona.
- Stark TD, Choi H and Diebel P.W. 2005. Influence of plasticizer molecular weight on plasticizer retention in PVC geomembranes. *Geosynthetics International*: 12,2: 99-110.
- UNE-EN 13 361. Barreras geosintéticas. Características para su utilización en la construcción de embalses y presas.
- UNE-EN 495-5. Láminas flexibles para impermeabilización. Determinación de la plegabilidad a baja temperatura.

UNE-EN 1849-2. Láminas flexibles para impermeabilización. Determinación del espesor y de la masa por unidad de superficie.

UNE-EN ISO 527. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción.

UNE 104 306. Materiales sintéticos. Determinación del contenido en plastificantes en láminas de poli(cloruro de vinilo) plastificado, PVC-P, utilizadas en impermeabilización.

UNE 104 317. Materiales sintéticos. Determinación del recorrido del punzón antes de la perforación en geomembranas sintéticas impermeabilizantes instaladas en balsas.

Wilson, A. S. 1995. Plasticizers: Principles and Practice. Institute of Materials. London.

Long-term performance of the HDPE geomembrane at the “San Isidro” reservoir

A. M. Noval, M. Blanco, F. Castillo, A. Leiro & B. Mateo

Laboratorio Central de Estructuras y Materiales (CEDEX), Madrid, Spain.

J.G. Zornberg

The University of Texas at Austin, USA.

E. Aguiar

BALTEN, Santa Cruz de Tenerife, Spain.

J.B. Torregrosa & M. Redón

Universidad Politécnica de Valencia, Spain.

ABSTRACT: The long-term performance of the high density polyethylene geomembrane used as waterproofing system of the “San Isidro” reservoir (Canary Islands, Spain) is described in this paper. The geomembrane characteristics and its behaviour with time are evaluated. This includes interpretation of tests to quantify the geomembrane thicknesses, tensile properties, tear resistance, dynamic and static puncture, foldability at low temperature, and seam strength. In addition, microscopy techniques, X-rays microanalysis, carbon black, crystallinity, density and oxidation induction time tests were carried out. Overall, the long-term test results indicate a very good performance of exposed HDPE geomembrane installed at a subtropical climate location.

KEYWORDS: geomembrane, high density polyethylene, reservoir, durability

1. INTRODUCTION

Polyethylene is probably the first polyolefin used in hydraulic projects in Spain (Blanco et al., 2010a). The use of HDPE probably emerged in the region of Castilla y León, where numerous reservoirs were waterproofed using this thermoplastic material. Subsequently, the use of HDPE geomembranes extended across the country, both mainland and also in the Canary Islands (Blanco et al., 2008). The Hydrologic Plan of Canary Islands was developed in the 1980's and aimed at cost-effectively managing the water resources in the islands, including the constructions of geomembrane-lined water reservoirs. Initial characterization and post-construction monitoring programs were established to assess their performance and to investigate the appropriate use of different types of geomembranes (Amigó and Aguiar, 1994).

There are two main reasons for good acceptance of HDPE in multiple applications. First, the comparatively larger market and competition among manufacturers has resulted in HDPE prices that are often more competitive than those of other types of geomembrane. Second, HDPE is a very stable polyolefin, with a comparatively high long-term durability (Koerner, 2005), which has made

it the material of choice for lining of landfills. Accordingly, much of the research on HDPE geomembranes stems from their use in landfill applications (Sangam, 2001, Pons, 2012, Rowe et al., 2003, Islam, 2009, Rowe and Islam, 2009).

Because the properties of geomembranes may degrade over time, a key assessment of these materials involves the study the different degradation mechanisms (Kay et al., 2004, Koerner et al., 2007) as well as the quantification of durability using realistic parameters (Peggs et al., 2002).

The “Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas” (CEDEX) has monitored the behaviour of different geomembranes over time in several reservoirs across Spain in order to assess their durability since installation (Blanco et al., 2008, Blanco et al., 2010b). In particular, the assessment of the performance of the San Isidro reservoir presented in this paper is a collaborative effort involving the Spanish agencies CEDEX and “Balsas de Tenerife” (BALTEN).

2. THE RESERVOIR

The “San Isidro” reservoir was constructed in 1991 as part of a water management program of the Canary Islands; in this case, the water contained in the reservoir is depurated. Construction of the reservoir involved over 8,000 m² of a 1.5 mm-thick HDPE geomembrane. Additional characteristics of the San Isidro reservoir are listed in Table 1. Figure 1 shows an aerial view the reservoir, which has a capacity of almost 50,000 m³.

The reservoir is located in the Tenerife Island of the Canary Islands archipelago. The Canary Islands are a Spanish autonomous community located off the northwest coast of mainland Africa. The average temperature in the Tenerife Island is 21.3°C, with only minor fluctuations between the winter and summer average temperatures (18.9 °C and 23.5 °C, respectively). The islands have a subtropical climate, with long warm summers and moderately warm winters. They are under the influence of the trade winds, which are comparatively cool and wet, arriving to the islands from the northeast. The Canary Islands are located in a geographical area where the maximum UV index in clear weather is considered as high (between 6.5 and 8.5) in an index from 0.5 (low) to 14.5 (extreme UV index) (Bournay & UNEP/GRID Arendal, 2007).



Figure 1. Reservoir of “San Isidro” waterproofed with HDPE.

Table 1. Characteristics of “San Isidro” reservoir.

Location	Granadilla de Abona
Capacity, m ³	49,799
Height, m	11.0
Perimeter, m	328.19
Crest perimeter, m	212.7
Type of geomembrane	HDPE
Geomembrane thickness, mm	1.50
Quantity of geomembrane, m ²	8,310

3. SCOPE OF THE EXPERIMENTAL TESTING PROGRAM

The initial characteristics of the HDPE geomembrane were determined in order to assess their conformance with product specifications and to define initial property values to use as a basis for comparison of the subsequent long-term test results. For this purpose, samples were collected periodically in different zones of the reservoir and tests were repeated regularly to check the evolution of the various geomembrane properties. In this paper, both north and south samples extracted in the crest area were analyzed considering that these samples represented the worst case scenario (more solar radiation and temperature than in the submerged area).

The experimental methodology used in this research project was developed by the European standard EN 13361 (2005). Puncture resistance tests conducted in this study were originally developed by the CEDEX research team and now constitutes the norm UNE 104 317 (2011). This standard was also adopted by the Spanish Organization of Normalization and Certification AENOR (Blanco et al. 1996).

Tests carried out at the beginning, had passed the minimum requirements established for these types of geomembranes according to the Reservoirs Handbook (Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino, 2010) written by CEDEX following a request of “Ministry of the Environment and Rural and Marine Affairs”, a ministerial department of the Spanish Government (Table 2).

Although tensile test and the determination of elongation at break were made in both longitudinal and transverse direction, the values presented in this work will be those obtained in the longitudinal direction. Besides, the tests related to dynamic impact were performed on both surfaces of the specimens, internal and external, but only the results obtained on the external surface will be presented in this research work.

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. THICKNESS

Thicknesses of the specimens of both north and south samples of the HDPE geomembrane have been measured with a micrometer and the average of ten measures is presented in Figure 2. While the measurements show some scatter, specimens collected in the north slopes are observed to consistently have lower thickness values than those collected in the south slopes. It should be noted, however, that HDPE geomembranes not always show a uniform thickness.

4.2. FOLDING AT LOW TEMPERATURE.

Geomembrane specimens of the “San Isidro” reservoir were subjected to folding at low temperature test. This test involves keeping the geomembrane specimens during 5 hours at a

temperature of -75°C . The specimens were then folded at an angle of 180° during 3 seconds. The specimens were subsequently inspected to identify any evidences of cracks, fissures or any other sign of surface imperfections.

Table 2. Minimum requirements for HDPE geomembranes

Characteristics	HDPE
Folding at low temperature:	
Temperature at which cracks are quantified, $^{\circ}\text{C}$	-75
Dynamic puncture resistance:	
Height of the plunger, mm, min.	500
Static puncture resistance:	
Displacement of the plunger, mm, min.	8
Strength at break, MPa, min.	25
Strength at yield point	17
Elongation at break, %, min.	700
Elongation at yield point, %, max.	17
Tear resistance, N/mm	140
Carbon black content, %	2-3

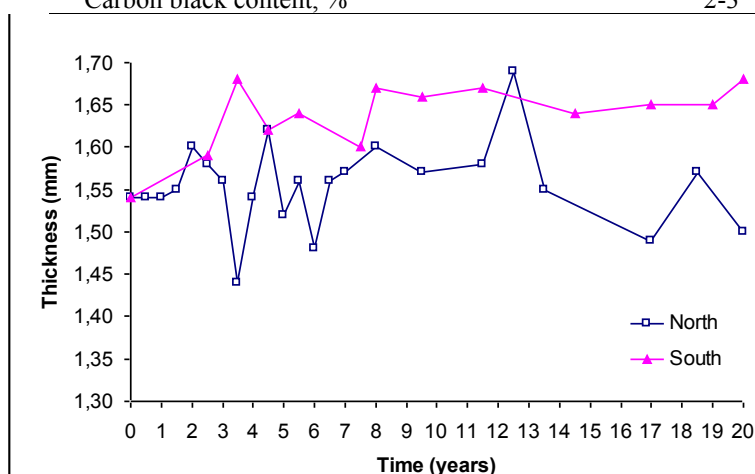


Figure 2. Evolution of the thickness in north and south samples extracted in the crest area.

The temperature used to conduct the folding tests depends on the geomembrane material and its macromolecule characteristics. Accordingly, the objective of this test is to assess the suitability of the material, not to reproduce the temperature conditions at which the geomembrane will be subjected to in service. All HDPE geomembrane specimens of this project tested during the initial 20 years in service did not show signs of cracking after folding at low temperature.

4.3. DYNAMIC AND STATIC PUNCTURE RESISTANCE

The dynamic puncture resistance test involves dropping a 0.5 kg plunger from a height of 500 mm. The plunger end has a semi-spherical shape with a diameter of 12.7 mm.

This test was passed by all the specimens of this study, both the original ones and the samples which were taken after 20 years of installation, independently of the location inside the reservoir. None of them suffered perforation in the impact area; as verified with a watertight test. In thermoplastic materials, as this HDPE geomembrane, the height from which the plunger fell without causing any damage on the impact area decreases as the resin aged.

The static puncture resistance test was conducted using a dynamometer INSTRON (mod. 1195) according to the standard UNE-EN ISO 12236 and UNE 104317. The variation of resistance to static puncture and the displacement of the plunger before perforation are shown in Figure 3. In general, both resistance to static puncture and the displacement of the plunger before perforation values increased over time. This increase could be due to loss of strength with time. The behaviour at static impact is considerably better in elastomeric materials than in thermoplastic materials such as HDPE, while in dynamic impact the reverse is true (Blanco, 2012).

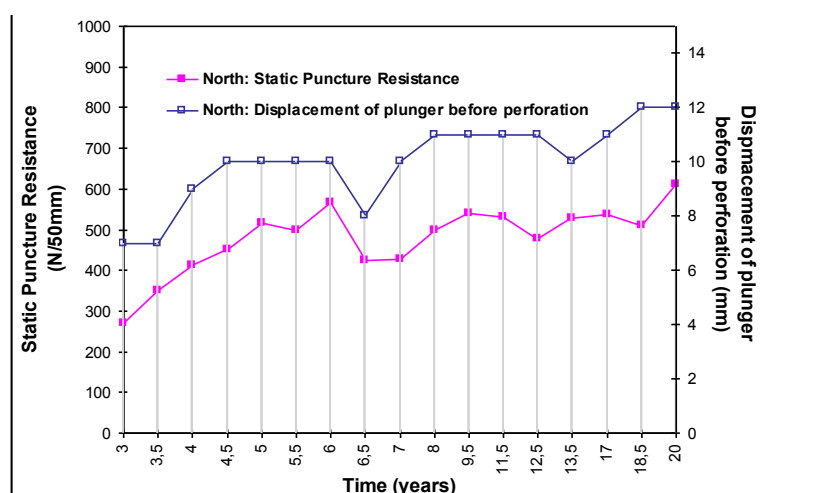


Figure 3. Variation of resistance to static puncture and the displacement of the plunger before perforation in north specimens.

4.4. TENSILE CHARACTERISTICS

The tensile properties of HDPE geomembrane specimens were measured over 20 years of exposure using a dynamometer INSTRON (mod. 1195) according to the standard UNE-EN ISO 527-3. The variation in tensile properties over 20 years is shown in Figure 4. The tensile strength at yield did not suffer much with time. At the beginning of the service life had decreased by 12% but after seventeen years of service the percentage of property retained was 107%. However at this stage, elongation at yield point had reduced by 20% of the initial value. This can be attributed to the increase in crystallinity. These trends could indicate an increase embrittlement of the geomembrane.

The general trend of the tensile strength at break and elongation at break was similar, with some anomalous values from the eight to the twelve year of service life but with a trend to decrease over time. Two of these values had reduced by up 50% of the original value (“half life”). These anomalous values could be due to the surface damage; thus, scratches on the surface made during installation, service life or sample removal could have a large effect on tensile properties.

4.5. SEAMS RESISTANCE

Seams resistance determined by shear resistance test was made using a dynamometer INSTRON (mod. 1195). This test presented acceptable values as samples broke in the edge or close

to the seam, but always outside of it. When the purpose is to have quantitative values and the specimens had the enough dimension, peel tests were carried out and good values were obtained (820 N/50 mm at 20 years of service life).

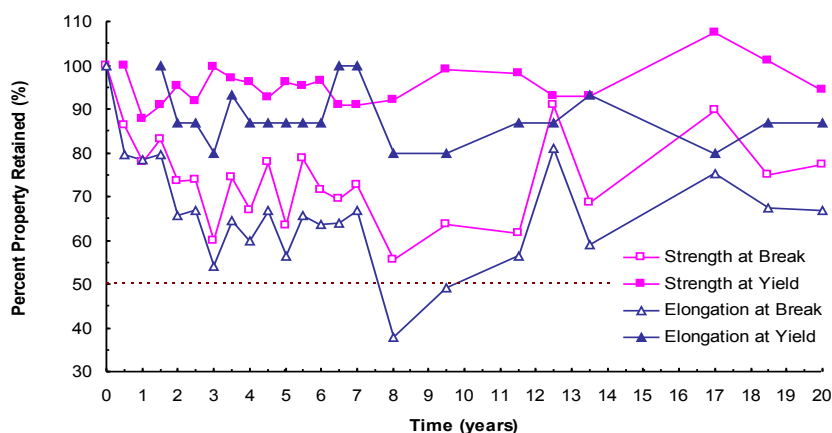


Figure 4. Changes with time in tensile properties of the HDPE geomembrane in samples collected from the north slope.

4.6. TEAR RESISTANCE

Tear resistance tests were conducted according to the standard UNE-ISO 34-1 in the specimens of the HDPE geomembrane. This test was carried out in HDPE for periodic controls because some isolated cases of tearing occurred close to the seams due to the weakening of seam process in other HDPE geomembranes. No appreciable variation is observed during twenty years of service life of the geomembrane in the reservoir. In general issues, the values in transverse direction were lower than in the longitudinal direction and the specimens of the south slope had higher values than the specimens of the north slope.

4.7. REFLECTION OPTICAL MICROSCOPY AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY

Microscopy evaluation of HDPE geomembrane of “San Isidro” reservoir was conducted following procedures described by Blanco et al. (2002) and Soriano et al. (2006). Microphotographs were taken by Scanning Electron Microscopy (SEM) at x90 and x900 magnifications using a ZEISS microscope (mod. EVO 50). Figure 5 shows the exposed surface at x900 magnifications of both, north and south slope specimens at different ageing times (138, 162 and 174 months).

The SEM image (Figure 5a) shows that after 138 months the surface of the north slope specimen had some signs of deterioration while the south slope specimen (Figure 5b) presented grooves of manipulation as well as a uniform and homogeneous surface. The superficial cracking is clearly observable in Figure 5c at 162 months of service life in the north slope; however, only one crack appeared in the south specimen (Figure 5d) one year after (174 months of service life).

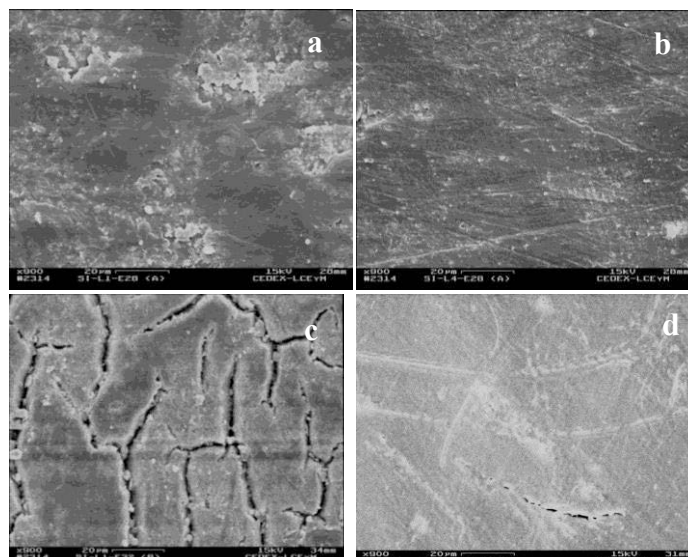


Figure 5. Microphotographs SEM (x 900) of the external face in north slope (left images) and south slope (right images) at 138, 162 and 174 months of service life.

4.8. X-RAY MICROANALYSIS

X-Ray microanalysis was conducted to corroborate the existence of a biofilm over the geomembrane, as other authors had observed in geomembranes of different nature (Pons, 2012). Table 3 shows the elements presented in both north and south specimens in the samples which were in contact sometimes with the water of the reservoir. The elements detected were practically the same but the different proportions are due to the fact that this test is made in a specific point of the geomembrane.

Table 3. X – Ray microanalysis results from both north and south samples.

Element	North Weight (%)	South Weight (%)
Na	6.61	2.03
Mg	0.96	8.54
Al	10.14	4.34
Si	31.49	28.73
Cl	0.00	2.41
K	0.77	1.44
Ca	1.45	2.93
Ti	0.00	1.59
Fe	0.00	1.99
O	48.58	46.00
Total	100	100

The presence of diatoms, a type of microalgae, was demonstrated by the high proportion of Silica (Si), one of the constituents of the diatoms which are enclosed within a frustule made of silica.

It should be taken into account the presence of Titanium in the X-Ray microanalysis; this could be due to the additive TiO_2 which is specially used in the geomembranes to protect to the UV radiation but for the HDPE, in very little proportions comparing with the geomembranes of PVC-P.

4.9. CARBON BLACK

The carbon black content was 2.5% in the HDPE specimens, which is a correct value. Indeed, values ranging from 2 to 3% are recommended. The dispersion observed in the microphotographs was good, without accumulation points of this additive. It could be observed that the dispersion of carbon black had a value of 2 on a 1-7 scale, the lower the value, the better the dispersion.

4.10. CRYSTALLINITY AND DENSITY

The degree of HDPE crystallinity of semicrystalline materials correlate to its density . The crystallinity was evaluated using a differential scanning calorimeter (DSC). The samples were located in both the north and south crest area, so it is probably that photo-oxidation mechanisms were taking place. This oxidation increases the crystallinity and the most common processes are the chemicrystallization and the annealing (Pons, 2012). It might be supposed a chemicrystallization process due to the fact that melting temperature did not shift significantly over time and remained relatively constant at about 127°C for all test. Besides, the thermogram shapes were similar which implied similar melting behaviour of the crystallites (Sangam, 2001).

Specimens collected from the north slopes showed higher crystallinity values than specimens collected in the south slopes (56.52% vs 52.69% at 20 years of service life), as well as density values. An increase in the geomembrane crystallinity could be due to the HDPE oxidation that produces chain scission and smaller chains, which can crystallise more easily. These increases are consistent with results from tensile tests, which suggest that the geomembrane is becoming more brittle. The higher crystallinity of geomembrane located in the north slope indicates that they have higher stiffness with lower strain due to the reduced amorphous zone in the formulation, to which the geomembrane ductile response can be attributed.

4.11. OXIDATIVE INDUCTION TIME

The Oxidative Induction Time (OIT) is an accelerated ageing test that provides an index useful in comparing the relative resistance to oxidation of a variety of hydrocarbon materials (Blaine et al., 1997). It should be noted that the consumption of antioxidants is the first step in the degradation of HDPE geomembranes and this amount is calculated using the standard S-OIT test (200° C, 35kPa) or the high pressure (HP) OIT test (150° C, 3500kPa) (Hsuan and Koerner, 1998).

The lifetime of antioxidant is determined based on the depletion rate of the OIT values. The initial OIT of the original material in “San Isidro” reservoir at the time of installation was not available, so it was rather difficult to deduce the exact rate of the depletion of antioxidants. It is considered that the modern geomembranes are typically in the range of 100 or more minutes (Rowe et al., 2003) and in this research work an S-OIT value of 100 minutes has been used. The test was conducted according to the UNE-EN 728 standard. Only seven samples were available to determine the OIT test, four of the north slope and three of the south slope.

Figure 6 reproduces the OIT data by plotting the natural log of OIT against time where two linear response curves result. The slope of the lines represents the OIT rate in this temperature. The line of North Slope specimens shows a rate of depletion of antioxidant of $0.1129 \text{ years}^{-1}$ while south slope specimens have a value of 0.091 years^{-1} . Therefore, the geomembrane in the north slope will have depleted the antioxidant in 47 years of service life and the geomembrane in south slope in 58 years. This finding is consistent with the results obtained by other researchers for HDPE geomembranes (Sangam and Rowe, 2002, Rowe et al., 2009; Rowe et al., 2010); three geomembranes were studied at service temperature of 20°C (similar temperature that the average temperature of the Canary Islands) and the antioxidants were depleted after approximately 60, 80 and 100 years (Peggs, 2003). The reason is that the samples exposed to the greater amounts of sunlight, the highest temperatures and the most abundant amounts of oxygen, might be expected to have experienced the greatest photo-oxidation (UV) and thermo-oxidation (temperature) (Rowe et al., 2003). In this particular case, the north slope samples are orientated towards the equator and they receive more ultraviolet radiation from the sun and therefore, they are more degraded than the south slope samples (Figure 1).

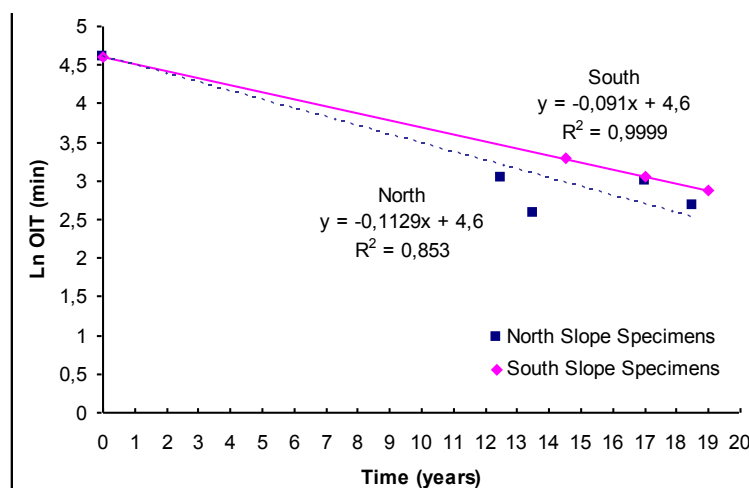


Figure 6. Ln(OIT) versus ageing time for Std-OIT Test.

5. CONCLUSIONS

The San Isidro reservoir was lined in 1991 using an HDPE geomembrane, which was subsequently monitored for 20 years to assess degradation mechanisms. This involved periodically collecting and testing a significant number of geomembrane samples, which resulted in a significant database of long-term performance data for the exposed HDPE geomembrane.

Some test results showed no significant differences between samples collected from the north and south slopes in San Isidro reservoir. This included:

- Results from the low temperature folding test, as no specimens showed cracks, fissures or any other sign of deterioration.
- Results from the dynamic puncture test, in which all specimens passed the test but the drop height tended to decrease over time, as expected for thermoplastic materials.

- The photographs obtained in order to determinate the carbon black dispersion indicated that all the cases obtained correct values. X-Ray microanalysis corroborated the existence of a biofilm over the geomembrane.

However, the geomembrane samples collected from the north slope are orientated towards the equator and, consequently, receive more ultraviolet radiation from the sun than samples collected from the south slope. Accordingly, some of the test results showed differences between samples collected from the north and south slopes. This included:

- Results showed comparatively lower thickness values in samples collected from the north slopes.
- The general trend of the tensile strength at break and elongation at break was similar with a trend to decrease over time. Tensile strength at yield did not change significantly with time. However, elongation at yield point had decreased by 20% after seventeen years of installation in samples collected from the north slope. These trends could be attributed to the increase in crystallinity and could indicate an increase embrittlement of the geomembrane.
- The HDPE tear resistance evolution did not present an appreciable variation over time. The values in transverse direction were lower than in the longitudinal direction and the specimens of the south slope had higher values than the specimens of the north slopes.
- Geomembrane specimens collected from the north slopes resulted in higher crystallinity (and density) than specimens collected from the south specimens. This increase could be due to HDPE oxidation that produces chain scission and smaller chains, which ones can crystallise easily.
- The OIT tests indicate in the north slope specimens the antioxidants will be depleted in 47 years of service life while in south slope specimens it will be in 58 years.
- Scanning Electron Microscopy provided images that identified a deterioration of the geomembrane over time, and the differences in ageing between north and south specimens were found to be significant.

Overall, the long-term test results indicate a very good performance of the HDPE geomembrane installed at the San Isidro reservoir, both at the north and south slope locations. This is particularly relevant considering the subtropical climate and year-long sun exposure at the Canary Islands.

REFERENCES

Amigó, E. & Aguiar, E. 1994, “Manual para el diseño, construcción y explotación de embalses impermeabilizados con geomembranas”. Consejería de Agricultura y Alimentación. Gobierno de Canarias.

-
- Blaine, R. L., Lundgren, C. J. & Harris, M. B. 1997. "Oxidative Induction Time - A Review of DSC Experimental Effects", in: Patterson, A. T. R. A. G. H. (ed.) *Oxidative Behaviour of Materials by Thermal Analytical Techniques*, ASTM STP 1326.
- Blanco, M., 2012. "Spanish experience in the use of synthetic geomembranes for hydraulic works", in Blanco et al. (Eds.) *Eurogeo5*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L., Vol. 1, XXI-XXXIX, Valencia.
- Blanco, M., Cuevas, A. Castillo, F. y Aguiar, E., 1996, "Puesta a punto de una nueva metodología experimental para la determinación de la resistencia a la perforación de geomembranas sintéticas", *Ing. Civil*, 103, 65-69.
- Blanco, M., Soriano, J., Aguiar, E. & Zaragoza, G. 2002. "Análisis microscópico de geomembranas sintéticas utilizadas en la impermeabilización de embalses". *Ing. Civil* 127, 51-59.
- Blanco, M., Aguiar, E., de Cea, J. C., Castillo, F., Soriano, J. & García, F. 2008, "Comportamiento de la geomembrana de polietileno de alta densidad (PEAD) utilizadas en la impermeabilización de balsas". 2º Congreso Nacional de Impermeabilización: Edificación y Obra Pública y 2º Internacional sobre Proyecto, Construcción e Impermeabilización de Balsas, 417-430. Palma de Mallorca.
- Blanco, M., Aguiar, E., de Cea, J. C., Castillo, F. & Soriano, J. 2010a. "El polietileno en la impermeabilización de balsas". *Ing. Civil* 159, 57-64.
- Blanco, M., Castillo, F., Soriano, J., Noval, A. M., Touze-Foltz, N., Pargada, L., Rico, G. y Aguiar, E., 2012. "Comparative study of three different kinds of geomembranes (PVC-P, HDPE, EPDM) used in the waterproofing of reservoirs", in Blanco et al. (Eds.) *Eurogeo5*, Ed. R. B. Servicios Editoriales, S. L., Vol. 1, 256-264, Valencia.
- Bournay, E & UNEP/GRID Arendal, 2007. "The global solar UV Index". *Vital Ozone Graphics*, 28.
- Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. 1998 "Antioxidant Depletion Lifetime in High Density Polyethylene Geomembranes". *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 124, 532-541.
- International Commission on Large Dams (ICOLD) 1991, "Watertight geomembranes for dams - State of the art". *Bulletin N° 78*. Paris.
- Islam, M. Z., 2009. "Long-Term Performance of HDPE Geomembranes as Landfill Liners". *Queen's University*. 384.
- Kay, D., Blond, E. & Mlynarek, J. 2004, "Geosynthetics Durability: A Polymer Chemistry Issue". 57th Canadian Geotechnical Conference. Session 4D: 14.
- Koerner, R. M. 2005. "Designing with Geosynthetics". Prentice Hall, 5th edition. Upper Saddle River, NJ, (USA).
- Koerner, G. R., Hsuan, Y. G. & Koerner, R. M. 2007, "The durability of geosynthetics". In: Sarsby, R. W. (ed.) *Geosynthetics in civil engineering*, 36-65. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited.
- Ministerio de Medio Ambiente, y Medio Rural y Marino 2010. "Manual para el diseño, construcción, explotación y mantenimiento de balsas". Madrid.
-

- Peggs, I. D., Lawrence, C. & Thomas, R. 2002, "The oxidation and mechanical performance of HDPE geomembranes: a more practical durability parameter". In: Delmas, P. et al. ed. Geosynthetics - 7th ICG, 779 - 782.
- Peggs, I. D., 2003, "Geomembrane Liner Durability: Contributing Factors and the Status Quo 1-31". In: Dixon et al.(eds.) Geomembrane: Protecting the Environment. London: Thomas Telford Publishing.
- Pons, C. 2012. "Durabilité des geomembranes en polyéthylène haute densité utilisées dans les installations de stockage de déchets non dangereux". Tesis Doctoral, Université de Paris-Est, novembre.
- Rowe, R. K., Sangam, H. P. & Lake, C. B., 2003. "Evaluation of an HDPE geomembrane after 14 years as a leachate lagoon liner". Canadian Geotechnical Journal, 40 536-550.
- Rowe, R. K. & Islam, M. Z. 2009, "Impact of landfill liner time-temperature history on the service life of HDPE geomembranes". Waste Management 29, 2689-2699.
- Rowe, R. K., Rimal, S. & Sangam, H. P. 2009, "Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures". Geotextiles and Geomembranes, 27, 137-151.
- Rowe, R. K., Islam, M. Z. & Hsuan, Y. G., 2010. "Effects of Thickness on the Aging of HDPE Geomembranes". Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering, 136, 299-309.
- Sangam, H. P. 2001. "Performance of HDPE Geomembrane Liners in Landfill Applications". Doctor of Philosophy in Engineering Science, University of Western Ontario. 427.
- Sangam, H. P. & Rowe, R. K. 2002. "Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high-density polyethylene (HDPE) geomembranes". Canadian Geotechnical Journal, 39, 1221-1230.
- Soriano, J., Blanco, M., Aguiar, E. & de Cea, J. C. 2006. "Las técnicas de microscopía óptica de reflexión y electrónica de barrido en el conocimiento del estado de las geomembranas sintéticas". Ing. Civil 143, 17-22.
- UNE-EN 495-5:2013. Láminas flexibles para impermeabilización. Determinación de la plegabilidad a baja temperatura. Parte 5: Láminas plásticas y de caucho para impermeabilización de cubiertas.
- UNE-EN 728:1997. Sistemas de canalización y conducción en materiales plásticos. Tubos y accesorios de poliolefina. Determinación del tiempo de inducción a la oxidación.
- UNE-EN 13361:2005. Barreras geosintéticas. Características para su utilización en la construcción de embalses y presas.
- UNE-EN ISO 34-1:2011. Elastómeros. Caucho, vulcanizado o termoplástico. Determinación de la resistencia al desgarro. Parte 1: Probetas tipo pantalón, angular y de media luna.
- UNE-EN ISO 527-3:1996. Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas (ISO 527-3:1995)
- UNE-EN ISO 12236:2007. Geosintéticos. Ensayo de punzonado estático (ensayo CBR). (ISO 12236:2006).
- UNE 104317:2011. Materiales sintéticos. Determinación del recorrido del punzón antes de la perforación en geomembranas sintéticas impermeabilizantes.



Figura IV-19. Espectrofotómetro UV-visible Jasco V-630.

La concentración de los compuestos extraídos fue calculada utilizando la ley de Lambert Beer que aparece en la Ecuación IV-9:

Ecuación IV-9. Ley de Lambert Beer.

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \ell C$$

Siendo:

- A_{λ} , la absorbancia a la longitud de onda λ (adimensional).
- ε_{λ} , coeficiente molar a la longitud de onda λ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$).
- ℓ , la distancia (cm).
- C , la concentración de compuestos en la solución (mol/L).

Las soluciones de extracción de las muestras de PEAD del embalse de San Isidro fueron analizadas mediante esta técnica sin ningún tipo de tratamiento previo. Las soluciones de extracción de las muestras de EPDM del embalse de El Boquerón se analizaron como una dilución 1/10 de los compuestos extraídos en CH_2Cl_2 .

4.5. EXTRACCIÓN DE LOS ADITIVOS DE LA GMB DE PVC-P

La extracción de los aditivos de PVC-P realizada en la GMB de PVC-P del embalse de Barranco de Benijos, es un ensayo que permitió determinar el contenido en plastificantes, resinas y cargas. Esta determinación es de gran importancia por la fuerte dependencia de estos aditivos con la evolución de las propiedades mecánicas y macromoleculares del PVC-P.

Para la realización del ensayo de contenido en plastificantes, se pesaron (1.0 ± 0.2) g de GMB de PVC-P en pequeñas porciones de 1 mm x 1 mm y se pusieron en un cartucho de celulosa que se colocó en un equipo Soxhlet de extracción automática. Los vasos donde fue recogido el plastificante, fueron tarados y colocados en el extractor. Tras bloquear el sistema, se introdujo 70 ml de éter etílico anhidro en cada una de las posiciones de extracción.

En este momento, se puso en marcha el proceso de extracción en el que el éter se llevó a ebullición y se hizo condensar sobre el PVC-P durante dos horas. Posteriormente, el éter remanente se evaporó, los vasos del equipo fueron extraídos e introducidos en el desecador durante 24 horas. Por último, se pesaron de nuevo los vasos para obtener el peso del plastificante y, puesto que el peso

A los 24 de instalación de la GMB en el embalse, este ensayo pudo realizarse en las probetas correspondientes a las muestras de GMB ubicadas en diferentes puntos geográficos del embalse (excepto en la zona sur, D) y a diferentes profundidades. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla VI-2 con la nomenclatura de muestras descrita en la Figura VI-3.

Como se puede observar, la zona con mayor degradación es la norte (A) y la que se conserva en mejor estado es la que se encuentra más orientada hacia el sur (E). Además, en la Figura VI-14 se observa que las probetas que no presentan agrietamientos a los 24 años desde la instalación de la GMB son sólo un 13%, un 47% se encuentran en mal estado puesto que se agrietaron todas las probetas y un 40% presentaron un comportamiento regular agrietándose la mitad las mismas.

Tabla VI-2. Resultados del ensayo de doblado a bajas temperaturas en las probetas extraídas a los 24 años.

Doblado a bajas temperaturas (*)	A	B	C	E	F
Coronación → C	Mal	Mal	Regular	Bien	Bien
Zona Intermedia → M	Mal	Regular	Regular	Regular	Mal
Zona Inferior → I	Mal	Mal	Mal	Regular	Regular
Leyenda (*): Mal → La <u>totalidad</u> de las probetas presentaron agrietamientos en el lugar de flexión. Regular → La <u>mitad</u> de las probetas presentaron agrietamientos en el lugar de flexión. Bien → Las probetas <u>no</u> presentaron agrietamientos en el lugar de flexión.					

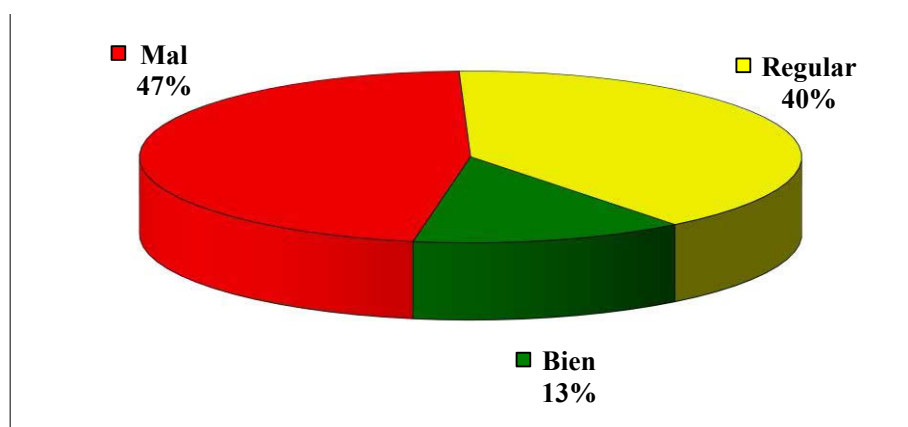


Figura VI-14. Porcentaje de probetas que presentan un comportamiento bueno, malo y regular en el doblado a bajas temperaturas a los 24 años de la instalación en el embalse.

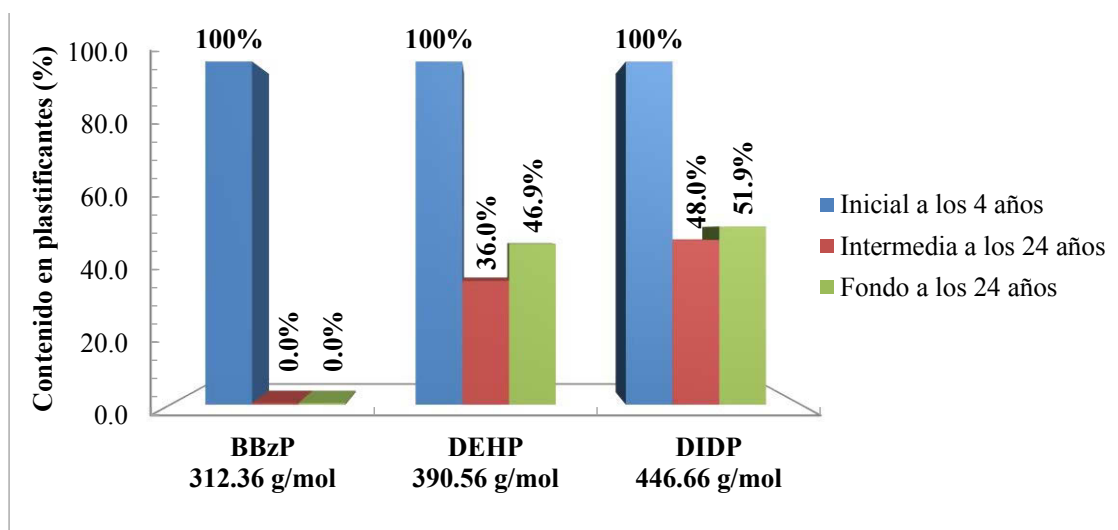
3.1.5. Resistencia de la soldadura por tracción y por pelado

Los resultados de resistencia de la soldadura por el método de tracción y por el método de pelado son representados en la Figura VI-15. El primer valor de resistencia de la soldadura por el método de tracción se obtuvo a los 4.5 años en el talud norte coronación, siendo 1300 N/50 mm. A

Tabla VI-7. Contenido de cada uno de los plastificantes en función del contenido total en las muestras de la zona norte.

Tiempo (Años)	Zona	Contenido Plastificantes Total (%)	Contenido de cada uno de los Plastificantes (%)		
			BBzP	DEHP	DIDP
4	Coronación	32.3	1.2	1.1	30.0
24	Intermedia	14.8	0	0.4	14.4
24	Fondo	16.1	0	0.5	15.6

Si se considera el contenido de cada uno de los plastificantes a los 4 años como contenido inicial 100%, podemos observar el contenido de cada uno de los plastificantes de la zona intermedia y fondo del talud norte en la Figura VI-38.

**Figura VI-38. Contenido de cada uno de los plastificantes con respecto al contenido de la muestra extraída a los 4 años (inicial).**

La Figura VI-38 muestra cómo el BBzP ha migrado por completo en las muestras intermedia y del fondo a los 24 años. El DEHP ha reducido su contenido en un 64.0% en la muestra de la zona intermedia con respecto a la de 4 años y un 53.1% en la muestra de la zona del fondo. Por último, el DIDP ha reducido su contenido en un 52.0% en la muestra de la zona intermedia con respecto a la muestra de 4 años y un 48.1% en la muestra del fondo.

Por lo tanto, se ha observado que cuanto menor es el peso molecular (M_n) del plastificante más alto ha sido el grado de migración y/o extracción.

Además, la diferencia entre el contenido de cada uno de los plastificantes entre las muestras extraídas a los 24 años en las zonas intermedia y fondo, es decir, la diferencia en contenido en zonas de diferente ubicación de la GMB es, en el caso del DEHP de un 10.9% y en el caso del DIDP de un 3.9%. Por lo tanto, el DEHP, con peso molecular inferior al DIDP, se ve más afectado por la ubicación de la GMB en el embalse.

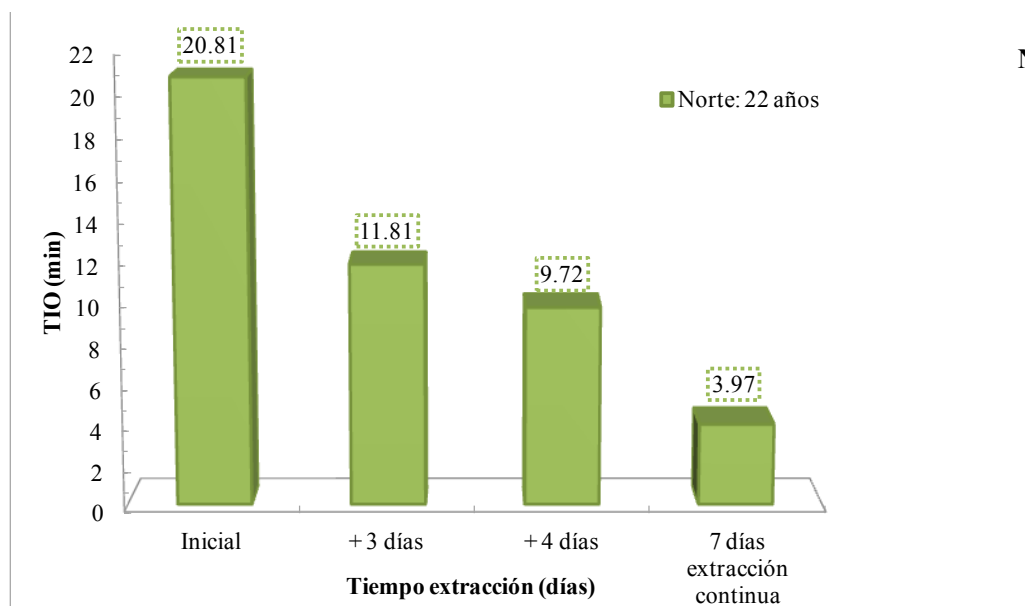


Figura VII-49. TIO en función del tiempo de extracción en la muestra del talud norte coronación a los 22 años.

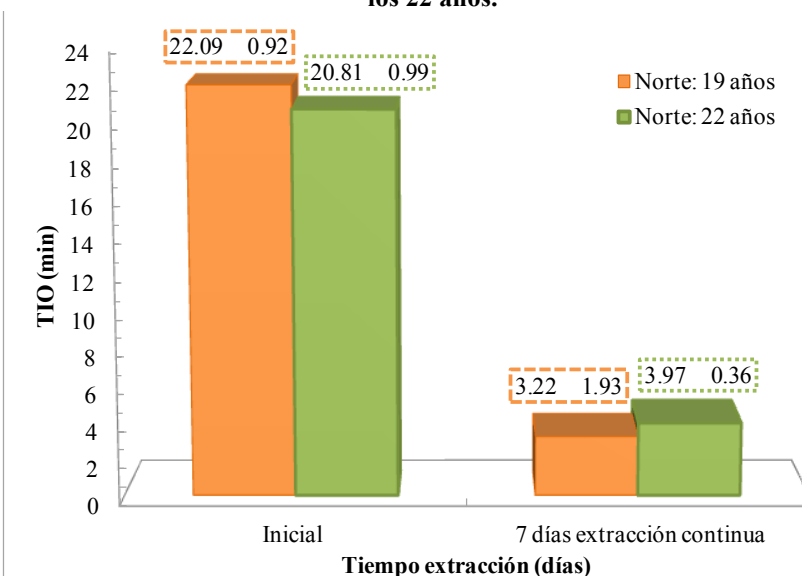


Figura VII-50. TIO inicial y tras 7 días de extracción de las muestras del talud norte coronación a los 19 y a los 22 años.

3.4.4.1. Análisis de los aditivos por espectroscopía UV-Visible

Los espectros UV obtenidos del análisis de las soluciones de extracción de las muestras del talud norte a los 19 y a los 22 años, se encuentra representados en la Figura VII-51. Estos espectros UV mostraron dos bandas de absorción características, una de las bandas entre los 288-290 nm y la otra banda con un pico bien definido a los 254 nm.

Los valores de absorbancia de la solución de extracción de la muestra de 19 años son ligeramente superiores a los de la muestra de 22 años, por lo que según la Ley de Lambert Beer (Ecuación IV-9) la concentración de los compuestos extraídos (AO) en la muestra de 19 años es ligeramente superior a la concentración de los AO de la muestra de 22 años incluso si se considerase el 100% como grado de extracción (Figura VII-52).

3.9. EXTRACTION OF ADDITIVES FROM EPDM

Additives were extracted from El Boquerón EPDM GM specimens to quantify the additives contained in the GM formulation and to identify them if possible. Only specimens with 15, 18, 20 and 21 years of exposure from both the north and south slopes could be analysed. The analysis procedure called for 5.00 mg of GM to be cut into approximately 1 mm³ 1 mm pieces to be added to 200 ml of dichloromethane (CH₂Cl₂). Additives were extracted by using the reflux method for a period of 48 h at 39.8 °C.

After extraction, the specimens were filtered and weighed again to determine if any weight loss occurred. The initial and final mass of the specimens (i.e. the mass before and after reflux extraction) were used in the following equation to quantify the extracted additives

$$C_A (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} (100\%) \quad (1)$$

In Equation 1, C_A is the content of additives (dimensionless), m_i is the initial mass of the EPDM GM specimen (kg), and m_f is the final mass of the EPDM GM specimen (kg).

3.10. ULTRAVIOLET-VISIBLE SPECTROSCOPY

UV-visible (UV-Vis) spectroscopy was used to determine the presence of chromophoric groups in extractions from El Boquerón EPDM GM specimens. These chromophores could be antioxidants, additives, or impurities. These measurements were made in transmission mode with a Perkin Elmer Lambda 5 spectrometer equipped with an integrating sphere. Extraction solutions were measured in 10 mm pathlength quartz cells. All spectrophotometric measurements were done between 190 and 400 nm with a bandwidth of 2 nm and a scan speed of 400 nm/min. The extraction solutions consisted of a 1/10 dilution of extracted compounds in CH₂Cl₂. The concentration of extracted compounds was calculated by using the Beer Lambert law

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \ell C, \quad (2)$$

where A_λ is the dimensionless absorbance at wavelength λ , ϵ_λ is the molar absorptivity at λ (L mol⁻¹ cm⁻¹), ℓ is the cell *path length* (cm), and C is the concentration of compounds in the solution (mol/L).

3.11. FOURIER TRANSFORM INFRARED ATTENUATED TOTAL REFLECTION SPECTROSCOPY

Fourier transform infrared attenuated total reflection spectroscopy (FTIR-ATR) was used to identify some of the components in the extraction solutions. The identification is based on the presence of absorption bands that are characteristic of different organic groups. This approach allows the degree of oxidation of the resin and some of the additives in the resin were evaluated. The analysis was done with a Nicolet Impact 380 spectrometer combined with an ATR Diamant

6. CONCLUSIONS

- The characteristics of the EPDM GM installed in the El Boquerón reservoir evolve differently depending on its orientation inside the reservoir. Upon comparing measurement results from north- and south-slope specimens (i.e. thickness, elongation at break and Shore-A hardness) and analysing the additives (which reveals oxidised paraffinic oils) the influence of geographical orientation on the evolution of the GM becomes clear. The north-slope EPD GM has the worst-possible exposure situation because, being in the northern hemisphere, it faces the Sun more than the south-slope EPDM GM and so receives more solar radiation (i.e. infrared and UV radiation).
- The El Boquerón EPDM GM became oxidised over time, which led to thermo- and photo-oxidation, with the main outcome of this being polymer crosslinking within the GM, thereby reducing the molecular mobility in the EPDM polymer. Evidence supporting this conclusion is provided by the significant reduction in the elongation at break of the GM and by the displacement of the plunger before perforation. Furthermore, the Shore-A hardness and the resistance to dynamic and static puncture tend to increase over time, which may also be related to lower molecular mobility.
- Additives of the GM were extracted, analysed, and determined to primarily consist of paraffinic oils. The paraffinic oils added to the GM may also act as plasticisers, which connect them strongly with the elongation at break. Loss of the oils and their oxidation over time could therefore contribute to the deterioration of the El Boquerón EPDM GM.
- Considering that the design purpose of a GM is waterproofing, one of the most important results obtained in this study is the flow. The flow values lower than $10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2$ per day obtained from the flow measurement satisfies the French standards, which indicates that, despite the long-term exposure to which the El Boquerón EPDM GM was subjected, it retained complete functionality.

NOTATION

Basic SI units are given in parentheses.

A_λ	absorbance at wavelength λ (dimensionless)
C	concentration of the compounds in solution (mol/l)
C_A	content of additives (dimensionless)
I_{CO}	carbonyl index (dimensionless)
ℓ	cell path length (m)
m_f	final weight of the EPDM specimens (kg)
m_i	initial weight of the EPDM specimens (kg)